



UdG

EPS

Escola Politècnica

Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Industrial. Pla 2002

Títol: Estudi calorimètric preliminar de xocolates industrials de qualitat

Document: Memòria i Annexos

Alumne: Marcel Alofra Marcé

Director/Tutor: Consol Blanch/Jordi Farjas

Departament: Física

Àrea: Física aplicada

Convocatòria (mes/any): Setembre/2009

“Fe d’errades”

En les figures 5, 15, 19, 30, 32, 33, 34, 35, 38 i 43
en la codificació de les mostres del gràfic,
on diu 48h.....ha de dir 42h

Aquest projecte ha estat realitzat al laboratori de física de la Universitat de Girona.

ESTUDI PRELIMINAR DE XOCOLATES INDUSTRIALS DE QUALITAT

MEMÒRIA

ÍNDEX

Índex	i
Índex de figures	iii
Índex de taules	vi
1 Introducció	1
1.1 Antecedents	1
1.2 Objecte	2
1.3 Especificacions i Abast.....	3
2 Història de la xocolata	4
2.1 Orígens.....	4
2.2 El pas a Europa	5
2.3 L'expansió per Europa i l'arribada als nostres dies	5
3 Materials	8
3.1 Descripció de les mostres	8
3.2 Preparació de les mostres.....	9
4 Tècniques utilitzades	11
4.1 Termogravimetria (TG).....	12
4.1.1 Esquema General TG	13
4.1.2 Disseny de la balança	14
4.1.3 Disseny del forn	16
4.1.4 Sensors de temperatura.....	18
4.1.5 Portamostres i gresols	18
4.1.6 Control d'escalfament	19
4.1.7 Paràmetres d'utilització	19
4.2 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC).....	20
4.2.1 Esquema general del DSC.....	21
4.2.2 Especificacions de l'equip	22
4.2.3 Paràmetres d'utilització	23
4.3 DSC de baixa temperatura	23
4.3.1 Esquema general i especificacions	24
4.3.2 Paràmetres d'utilització	24
4.4 Espectrometria de masses amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS)	25
4.5 Difracció de raigs X	26
4.5.1 Esquema general aparell de difracció.....	27

4.5.2	Paràmetres d'utilització	28
4.6	Microscòpia òptica.....	29
4.7	Programa control TG i DSC: Star Software.....	30
4.8	D'altres programes	32
5	Resultats.....	33
5.1	Resultats de calorimetria.....	33
5.1.1	Estudi de la descomposició de la xocolata	34
5.1.2	Estudi del sucre.....	39
5.1.3	Quantificació del cacau	46
5.2	Resultats dsc de baixa temperatura	49
5.2.1	Obtenció de les dades	49
5.2.2	Tractament de les dades.....	53
5.3	Resultats difracció de raigs x	58
5.3.1	Tractament previ de les dades.....	62
5.3.2	Treball amb OriginPro	65
5.3.3	Anàlisi dels residus de la calorimetria.	72
5.4	Microscòpia òptica.....	74
6	Resum del pressupost.....	80
7	Conclusions	81
8	Bibliografia.....	83

ÍNDIX DE FIGURES

Fig. 1 Representació de dos reis asteques compartint una beguda de xocolata (font: http://es.wikipedia.org , 2009).....	4
Fig. 2 Híbrid de tassa i plat per preparar i veure xocolata	5
Fig. 3 Molinet per xafar i batre la beguda de xocolata.....	6
Fig. 4 Aparadors de botigues especialitzades en xocolata a Bruges	7
Fig. 5 Tg i dTG de la xocolata 30,5 42h.....	13
Fig. 6 Forn TG del laboratori de física, Mettler-Toledo TGA851LFe	13
Fig. 7 Esquema general del forn del TG utilitzat (font: UdG, 2006).....	14
Fig. 8 Esquema de funcionament d'un sensor electroòptic (font: UdG, 2006)	15
Fig. 9 Esquema de funcionament d'un sensor electromagnètic. (font: UdG, 2006)	16
Fig. 10 Esquema d'una balança Null electromagnètica (font: UdG, 2006).....	16
Fig. 11 Resistències elèctriques del forn (font: UdG, 2006)	17
Fig. 12 Aïllament tèrmic mitjançant discs d'acer inoxidable units a un bloc refrigerat (font: UdG, 2006)	17
Fig. 13 Esquema dels diferents aïllaments del forn TG (font: UdG, 2006)	18
Fig. 14 Gresol d'alúmina de 70µl.....	19
Fig. 15 Model de termogrames obtinguts amb el DSC.....	20
Fig. 16 Mòdul DSC822 utilitzat	21
Fig. 17 Diferents parts del mòdul DSC822 (font: METTLER TOLEDO, 2000)	21
Fig. 18 Secció transversal de la cèl·lula de mesura del DSC822. (font: METTLER TOLEDO, 2000).....	22
Fig. 19 Model de gràfiques obtingudes amb el DSC de baixa temperatura	23
Fig. 20 Mòdul DSC30 i bombona de Nitrogen	24
Fig. 21 Límits de detecció per als diferents elements a ICP-Masses (font: http://monografias.com , 2009)	25
Fig. 22 Components principals d'un sistema ICP-MS (font: http://monografias.com , 2009)	26
Fig. 23 Incidència i difracció dels feixos de raig X sobre la superfície de la mostra.....	27
Fig. 24 Equip utilitzat per les proves DRX	28
Fig. 25 Components difractòmetre	28
Fig. 26 Components microscopi òptic (font: http://en.wikipedia.org , 2009)	29
Fig. 27 Finestra principal del programa STAR SOFTWARE	31
Fig. 28 Crida d'un experiment.....	31

Fig. 29 Realització de l'experiment.....	32
Fig. 30 Gràfica TG+DSC de la xocolata 30,5 42h	33
Fig. 31 Diferències entre Nitrogen (negre) i aire (vermell).....	35
Fig. 32 Fusió idèntica i descomposició diferent segons atmosfera	35
Fig. 33 Imatge solapant pic del sucre pur i el pic de la xocolata	36
Fig. 34 Termogrames de les xocolates aportades per la UVIC	37
Fig. 34 Comparació d'una xocolata aportada per la UVIC amb les altres "comercials"	37
Fig. 35 Determinació de l'onset en el DSC de la xocolata 34,5 42h.....	39
Fig. 36 Detall ampliat de l'aplicació de l'onset.....	39
Fig. 37 Termogrames de la sacarosa	41
Fig. 38 DSC Cacao 34,5 (blau) i DSC xocolata 34,5 42h (vermell).....	41
Fig. 39 Repetició anàlisi DSC xocolata 34,5 24h.....	42
Fig. 40 Quantificació de l'àrea de fusió del sucre en la xocolata Côte d'or	43
Fig. 41 Imatge de TG-DSC en una mateixa gràfica de la xocolata Côte d'or.....	45
Fig. 42 Termogrames DSC dels cacaos.....	47
Fig. 43 Zona d'interès de la gràfica DSC obtinguda en l'anàlisi de xocolata.....	49
Fig. 44 Primera desconvolució amb 3 corbes i 60 punts en la mostra de xocolata 30,5 42h.....	50
Fig. 45 Definició de 1000 punts per ajustar millor les corbes	51
Fig. 46 Ajust de la desconvolució amb 1000 punts en la mostra de xocolata 30,5 42h.	51
Fig. 47 Ajust amb tres corbes de la xocolata de la moneda.....	52
Fig. 48 Ajust amb quatre corbes de la xocolata de la moneda.....	52
Fig. 49 Desconvolució cacao 38,5, corresponent a temps màxim de torrat	53
Fig. 50 Evolució dels percentatges massics dels polimorfs a diferents temperatures.....	55
Fig. 51 Imatge patró dels polimorfs de l'estudi per DRX (Schenk, 2004)	58
Fig. 52 Difractogrames dels cacaos analitzats corresponents a diferents temps de torrat.	60
Fig. 53 Difractogrames de sucre, cacao i xocolata varis superposats.....	61
Fig. 54 Desplaçament dels pics del sucre en el difractogrames de sucre i xocolata.....	61
Fig. 55 Aplicació EVA 8.0.0.2	62
Fig. 56 Resultat d'eliminar la part amorfa en la mostra de cacao 34,5.....	62
Fig. 57 Sucre afegit mostra xocolata 34,5 42h	63
Fig. 58 Resultat de la correcció a partir del sucre mostra xocolata 34,5 42h	63
Fig. 59 Aplicació XCH.....	64
Fig. 60 Pic agafat de referència en la mostra de cacao 30,5	64
Fig. 61 Mostra de xocolata 30,5 42h	65

Fig. 62 Superposició dels difractogrames del sucre, cacau i xocolata	66
Fig. 63 Comparació dels senyals drx d'una mateixa xocolata després de modificar els paràmetres.....	67
Fig. 64 Difractogrames de les xocolates elaborades per la UVic a l'empresa Simon-Coll	68
Fig. 65 Difractogrames per estudiar la xocolata Lindt	69
Fig. 66 Difractogrames per estudiar la xocolata Côte d'or.....	70
Fig. 67 Difractogrames per estudiar la xocolata de la moneda	71
Fig. 68 Resultats de les anàlisis DRX amb els residus de xocolata amb aire i nitrogen. ..	72
Fig. 69 Primera captura realitzada a 500x sobre mostra de xocolata 34,5 24h	74
Fig. 70 Imatge obtinguda a 100x sobre mostra de xocolata 34,5 24h.....	75
Fig. 71 Imatge a 400x de xocolata fosa amb il·luminació halògena i polaritzada linealment.	75
Fig. 72 Imatge a 400x de xocolata fosa amb polarització i làmina de quart d'ona	76
Fig. 73 Imatge a 200x de xocolata amb il·luminació halògena i il·luminació polaritzada linealment	76
Fig. 74 Imatge de xocolata a 200x amb polarització i làmina de quart d'ona	77
Fig. 75 Imatge a 200x amb il·luminació halògena i il·luminació polaritzada linealment.....	77
Fig. 76 Imatge a 200x de xocolata amb fluorescència. Mostra rentada amb aigua.	78
Fig. 77 Imatge a 400x amb fluorescència. Mostra de xocolata no rentada amb aigua.	78
Fig. 78 Imatge a 400x amb llum reflectida.....	79
Fig. 79 Micròmetre a 400x i 200x	79

ÍNDIX DE TAULES

Taula 1. Resultats experimentals obtinguts d'aplicar l'onset.	40
Taula 2. Punts de fusió d'alguns sucres	40
Taula 3. Quantificació del sucre a partir de les entalpies	44
Taula 4. Quantificació del sucre a partir de les dades experimentals de les gràfiques TG	45
Taula 5. Valors d'energia i quantificació del cacau.....	47
Taula 6. Valors d'entalpia i temperatura de fusió dels diferents polimorfs dels triglicèrids presents	53
Taula 7. Valors de temperatures experimentals extrets de cada corba desconvolucionada, que permeten assignar els polimorfs predominants en les mantegues de les mostres de xocolata analitzades.	54
Taula 8. DSC. Àrees de cada polimorf per a cada tipus de xocolata	56
Taula 9. Massa i percentatge de fase cristal·lina de cada polimorf per cada xocolata.....	56
Taula 10. Percentatges de polimorf V i VI en les diverses xocolates.	57
Taula 11. Comparació de les dades experimentals i les de la bibliografia de la posició dels pics dels polimorfs en mostres de cacaos analitzats per DRX.	59

1 INTRODUCCIÓ

1.1 Antecedents

La xocolata és un producte alimentari que s'obté barrejant íntimament quantitats variables de pasta de cacau o de cacau en pols i sucre finament polvoritzat, també s'hi pot addicionar mantega de cacau i d'altres ingredients sòlids, tals com aromatitzants (canyella, vainilla, entre altres), emulgent (lecitina) i, si és el cas, llet en pols; el conjunt pren un aspecte sòlid homogeni i compacte, Així doncs, com a "material d'estudi" la xocolata es pot considerar que està formada per una barreja d'ingredients sòlids immersos en una matriu de cristalls de mantega de cacau (GEC,1980; Beckett, 2008). Aquest greix, procedent de les llavors del cacau, conté al voltant d'uns 40-50 triglicèrids diferents (Schenk, 2004) - els triglicèrids són esters del glicerol i els àcids grassos, també se'ls acostuma anomenar *triacilglicerols* (TAG) - i també petites quantitats de mono- i diacilglicerol, lípids polars, àcids grassos lliures i material insaponificable (Chaiseri, 1987; Afoakwa, 2008).

En la revisió realitzada per Lipp i Anklam (1998) sobre la composició en TAG's de 28 mostres de mantega de cacau de diferents procedències geogràfiques, es posà de manifest que totes elles presentaven un perfil molt similar respecte als triglicèrids majoritaris: el 1,3-dipalmitoil-2-oleoilglicerol (POP) amb un 16,4 -13,8 % en pes, el 1-palmitoil-2-oleoil-3-estearoilglicerol (POS) amb un 38,3 - 34,6 % i el 1,3-diestearoil-2-oleoil glicerol (SOS) amb un 28,4 – 23,7%. On **P** simbolitza el radical palmitoil amb 16 àtoms de carboni i cadena saturada; **O** representa el radical oleoil amb 18 àtoms de carboni en la cadena i una insaturació en la posició 9 -predominantment en forma *cis*- i **S** fa referència al radical estearoil amb 18 àtoms de carboni i cadena saturada.

L'estructura cristal·lina dels triglicèrids en la mantega de cacau és complexa, degut a la gran varietat de possibilitats en la composició i en l'estructura dels tres àcids grassos (longitud de la cadena, presència o no d'insaturacions) que esterifiquen el glicerol i també, a l'ordenació dels radicals d'acil en les posicions del triglicèrid, de la qual es deriva possibilitat que el carboni-2 del glicerol esdevingui asimètric i, per tant, siguin a la vegada possibles les dues formes enantiomèriques. Aquestes conformacions espacials de cada molècula de triglicèrid condicionen els seus requisits per a l'empaquetament a l'hora de cristal·litzar, d'aquí que apareguin diverses formes cristal·lines o polimorfs en els canvis de fase solidificació/fusió de la mantega de cacau i en la xocolata, les quals es troben ben descrites a la bibliografia (Belitz, 2009;

Schenk, 2004; James 2009). Per designar les diferents fases polimòrfiques uns autors empen la nomenclatura grega (γ , α , β' i β) i d'altres utilitzen xifres romanes (I-VI) (Vaeck, 1960; Wille, 1966). Aquests polimorfs tenen punts de fusió i estabilitat diferents; així, la seqüència de fases polimòrfiques per ordre creixent de punts de fusió i estabilitat és: $\gamma < \alpha < \beta' < \beta$. En general, durant el procés de producció de la xocolata els triglicèrids han d'haver cristal·litzat en el polimorf més estable per tal d'evitar posteriors transicions de fase. Per exemple, per la mantega de cacau on predominen els TAG's amb un àcid *cis*-monoinsaturat, el polimorf β és el més estable; recentment, s'ha establert que aquesta fase correspon a dos polimorfs β diferents, una fase β_2 (β -V) de punt de fusió més baix i l'altre de punt de fusió superior coneguda com a polimorf β_1 (β -VI) (van Mechelen, 2006 i 2007).

L'aparició de cadascun dels polimorfs depèn de les condicions tèrmiques i mecàniques sota les quals ha solidificat la massa de triglicèrids. Per altra banda, s'ha de controlar la grandària dels cristalls per tal obtenir una mida cristal·lina petita. En l'elaboració de la xocolata tots dos aspectes es poden optimitzar amb els processos de conxat i temperat. Després del procés de temperat usual en la indústria, el polimorf final que predomina és el β_2 (β -V); el qual confereix a la xocolata excel·lents propietats de fusió i suavitat en boca. Malauradament, és inevitable que esdevingui la transició de fases β_2 a β_1 (β -VI), produint un efecte negatiu en l'aspecte de la xocolata, l'anomenat "*fat bloom*" o formació d'una patina gris - blanquinosa en la superfície (Beckett, 1999). La transició de fase es potencia per unes condicions inadequades del temperat i de l'emmagatzemament.

Així doncs, les propietats físiques (òptiques i organolèptiques) de la xocolata i per tant la qualitat de la xocolata depenen en gran mesura de l'estructura dels cristalls de la mantega de cacau. Per altre banda l'estructura es pot analitzar mitjançant les tècniques de caracterització estructural emprades en tecnologia de materials. Tanmateix, si s'entenen els mecanismes de cristal·lització dels triglicèrids de la mantega de cacau, es poden buscar les condicions més favorables per tal d'obtenir una xocolata d'alta qualitat, i també, optimitzar els seus processos de fabricació.

1.2 Objecte

L'objectiu d'aquest projecte és fer un estudi preliminar sobre la viabilitat de caracteritzar la qualitat i composició de les xocolates per difracció de raigs-X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de rastreig (DSC) i microscòpia òptica

(MO). Així mateix, es volen establir els protocols i paràmetres per l'anàlisi sistemàtica de les xocolates. En concret les tècniques que utilitzarem són:

- **DRX:** permet identificar les fases cristal·lines.
- **DSC de baixa temperatura:** a partir dels pics de fusió identifica i quantifica fases cristal·lines.
- **DSC d'alta temperatura i TG:** permeten analitzar els processos de fusió i descomposició dels diferents components de la xocolata. A banda de l'anàlisi de l'estabilitat dels diferents components també es pot fer una determinació aproximada de la composició.
- **MO.** Permet visualitzar l'estructura fins a una resolució de l'ordre de una micra.
- **ICP masses:** permet identificar els diferents elements inorgànics presents a la xocolata.

1.3 Especificacions i Abast

Els objectius abans esmentats es concreten en la realització de les següents tasques:

- 1) Establir els paràmetres d'anàlisi dels espectres de DRX i dels termogrames de DSC i TG.
- 2) Identificar els principals processos de descomposició i comparar ICP masses i DRX, valorar quines característiques sobre la composició es poden derivar de DSC i DRX.
- 3) Establir les condicions d'observació en microscòpia òptica.
- 4) Mostres a estudiar: S'estudiaran unes llavors de cacau sotmeses a diferents condicions de torrat i les seves respectives xocolates elaborades per la Casa Simón Coll havent aplicat diferents temps de conxat. En total són 9 mostres segons el torrat i 3 mostres de xocolata comercial de diferents qualitats: Lindt, Côté d'or i "monedes" sense marca especificada.

2 HISTÒRIA DE LA XOCOLATA

Sembla clar que la paraula xocolata prové de “xocolatl” (<http://es.wikipedia.org>), vocable que significa aigua escumosa (xoco: escuma i –atl: aigua). A continuació es presenta una mica l'història d'aquest aliment i es podrà veure el perquè d'aquest nom.

2.1 Orígens

Si bé no es coneixen amb certesa els orígens del cultiu del cacau, la majoria de teories el situen en territori mexicà en el període situat entre el 900-1900 a.C. De fet les primeres restes del cacau s'han trobat en gerres i estan datades segons el Carboni 14 de l'any 1100 a.C, i les primeres evidències de la xocolata són de l'any 1000 a.C. No obstant el consum de la xocolata en aquestes èpoques distava molt del que tenim actualment. Es creu que era en forma de beguda basada en la fermentació de la polpa dels grans de cacau i s'utilitzava sobretot en rituals i celebracions de matrimoni.

Segles després dels maies, els asteques continuaren amb el gust per la *chocolha* (Fig. 1), i en milloraren la preparació: torraven les granes i tot seguit les tritaven per fer una pasta a la que afegien aigua i espècies. Aquesta barreja s'escalfava fins que la mantega del cacau pujava a la superfície, en treien l'escuma i llavors es tornava a barrejar amb menor proporció amb la beguda. Finalment es remenava de forma enèrgica per formar un líquid amb escuma consistent que es bevia fred.



Fig. 1 Representació de dos reis asteques compartint una beguda de xocolata (font: <http://es.wikipedia.org>, 2009)

Les granes de cacau eren tan apreciades pels asteques que s'utilitzaven com a moneda corrent pel comerç de l'època.

2.2 El pas a Europa

En el quart viatge que feu Cristòfol Colón a l'actual Hondures (any 1502), portà mostres de cacau als reis catòlics, sense massa èxit doncs tenien un sabor amarg i picant i el seu aspecte era brut i poc agradable. No obstant Hernán Cortés, conscient del valor que tenia el cacau pels asteques (tant monetari com alimentari), va decidir portar mostres del seu viatge l'any 1528 al rei Carles I. La frase que Cortés digué al provar per primera vegada la beguda, denota que realment era molt energètica: “Cuando uno lo bebe, puede viajar toda una jornada sin cansarse y sin tener necesidad de alimentarse”.

Al llarg del segle XVI Cortés anà introduint aquesta beguda de xocolata i també els religiosos que anaven a Mèxic quan tornaven, portaven cacau amb ells per obtenir la beguda. Amb el temps es va introduir en els estrats més alts de la societat europea.

El fet d'incorporar sucre i poder parlar de xocolata amb el sentit que té a l'actualitat, és un concepte que té un origen incert. L'expansió del cultiu de la canya de sucre a Amèrica per part dels espanyols podria haver facilitat que fos allí on es barrejessin els dos productes per primera vegada.

2.3 L'expansió per Europa i l'arribada als nostres dies

Durant el segle XVII, la xocolata era considerada tant una medicina com un aliment i continuà la seva expansió en la resta del continent, i així arribà a Itàlia, França, Alemanya i Anglaterra. És a finals del segle XVII quan apareixen els primers recipients en els que preparar específicament la xocolata i també les eines per batre la beguda i fer-la més escumosa (veure Fig. 3)



Fig. 2 Híbrid de tassa i plat per preparar i veure xocolata
(font: <http://www.historiacocina.com>, 2009)



Fig. 3 Molinet per xafar i batre la beguda de xocolata

(font: <http://www.historiacocina.com>, 2009)

Arribats al segle XVIII el procés d'elaboració desenvolupat pels espanyols consistia en el següent: La massa de cacau era torrada i mòlta fins deixar-la convertida en una fina pasta a la que es barrejava molt de sucre i d'altres espècies com canella o vainilla. Tot i que a vegades es donava a la xocolata forma de bloc, encara s'utilitzava bàsicament per preparar begudes.

Amb la revolució industrial es va implantar la mecanització dels processos de fabricació de la xocolata: la màquina de vapor per moldre els grans (1789), la premsa hidràulica per separar la mantega del cacau (1815-1825), el procés d'alcalinització per poder barrejar millor el cacau en pols amb aigua calenta (1828). Aquests i altres processos com la possibilitat de preparar llet en pols (1867) assolida per Henry Nestlé i l'adequació del procés de conxat (1879) iniciat per Rudolph Lindt van fer possible la fabricació a gran escala de xocolata en barres i en diferents motllos, amb la qual cosa es van abaratir els costos. Els bombons, les llatinades i les xocolatines van irrompre al mercat, acompanyats de regals publicitaris i missatges radiofònics. La televisió aviat va convertir la xocolata en un objecte de desig per al consumidor i en una font d'ingressos per al sector.

Actualment la xocolata s'ha convertit en un aliment que agrada pràcticament a tothom i es presenta en multitud de formes. De fet existeixen multitud de comerços que es dediquen exclusivament a treballar amb aquest producte. Un bon exemple d'això es pot observar a la Fig.4, on es pot apreciar la venda d'aquest producte en la ciutat Belga de Bruges.



Fig. 4 Aparadors de botigues especialitzades en xocolata a Bruges

3 MATERIALS

3.1 Descripció de les mostres

Un cop vista breument la història de la xocolata, en aquest apartat es presenta com s'obtenen en l'actualitat les xocolates objecte d'estudi en aquest treball. Els ingredients de les xocolates tractades són: pasta de cacau, sucre, mantega de cacau i lecitina (aquesta última com a emulsionant). Les xocolates comercials solen portar vainilla i també llet en pols (si es tracta de xocolata amb llet).

Les xocolates de la casa Simón Coll (<http://www.simoncoll.com>) segueixen un procés de preparació com el que es detalla a continuació. Es parteix de les llavors del cacau ja fermentades i alcalinitzades, del que prèviament s'han netejat d'impureses com la pols i les pedres, normalment les procedències del cacau són Ghana i Equador. Aquestes llavors es torren en un procés que normalment consta de tres etapes: preescalfament, torrat i refredament. En el preescalfament es desprenen part de les pel·lofes del cacau (la temperatura no passa dels 100°C). En el torrat s'arriben a les temperatures màximes, que generalment es troben entre 125 i 130°C, i és quan es produeixen els canvis físics i químics que donen lloc a la formació de productes aromàtics. Finalment les llavors es refreden ràpidament per no perdre la seva aroma. Per tant amb tot el procés de torrat es busca generar els aromes i eliminar la humitat per evitar problemes amb microorganismes i allargar la vida del producte. Els temps de torrat de les mostres amb que s'ha treballat són: 30, 5, 34,5 (òptim) i 38'5 minuts.

Un cop realitzat el torrat, es passa a la molturació. Es trituren les llavors, ara trocejades s'anomenen *nibs*, i mitjançant rodets s'extreuen les cloves. Tot seguit el cacau entra en un molí on es redueix la mida de la partícula i es fon la mantega del cacau, continguda a l'interior de les cèl·lules. Cal superar els 34°C (punt de fusió de la mantega del cacau) per tal que la mantega es fongui; d'aquesta operació s'obté la pasta de cacau. La mida final de la partícula s'aproxima a les 100 micres.

Seguidament es barreja la pasta de cacau amb la resta d'ingredients (excepte la lecitina i una porció de mantega de cacau) i es procedeix al refinat per tal d'aconseguir una disminució de la mida de les partícules fins les 25-30 micres; aquesta operació es basa en fer passar la mescla d'ingredients per una refinadora de cinc cilindres que giren en sentit contrari un respecte a l'altre. El fonament del refinat es basa en la

disminució de la capa de mescla (175 - 18 μ m) que passa entre els cinc cilindres, que ve compensada per un increment del número de girs per minut de cadascun d'ells (13 - 420 voltes /min). Les mides de partícula assolides són indiferenciables pel paladar i per les papil·les gustatives i és per això que la xocolata deixa una agradable sensació de cremositat en boca.

Finalment es realitza el procés de conxat (rep el nom de les màquines primitives que consistien en un recipient de forma còncava). Mitjançant el conxat es realitza un batut i airejat de la massa, aquest fet permet eliminar totes les aromes no desitjades, s'elimina l'humitat residual, s'arrodoneixen les partícules que durant el refinat han quedat laminades i es desenvolupen les aromes característiques de la xocolata a partir dels precursors formats en la fermentació i el torrat del cacau. Les pólvores es col·loquen en recipients escalfats a temperatura moderada (entre 70-80°C) durant 24 h o 42h. Les mostres de xocolata preparades en la present experimentació d'acord a les condicions de temps de torrat i temps de conxat són: 30,5min-24h; 34,5min -24h; 38,5min-24h; 30,5min-42h; 34,5min -42h i 38,5min-42h .

La xocolata procedent del conxat (70-80°C) es deixa temperar a temperatures més baixes (uns 40 °C, 30-31 °C, 28-29 °C) per tal que es produeixi una correcta cristal·lització dels triglicèrids que proporcionarà l'aspecte i textura adequats en el producte final. És en aquest moment quan es generen els diferents polimorfs.

Per acabar s'emmotlla i es refreda per obtenir el producte final.

Pel que fa a les xocolates comercials tractades, no es disposa de la informació tant precisa en quant a l'elaboració, però segurament segueixen un procés molt similar.

3.2 Preparació de les mostres

Totes les mostres d'aquest projecte han estat tractades igual. S'ha partit de la rajola de xocolata, la qual es trobava aïllada de les demés per tal de no contaminar les mostres. Amb les mans cobertes amb uns guants de làtex per evitar transmetre brutícia a la mostra, s'agafa la rajola i se'n treu una primera capa que ha estat en contacte amb l'aire. Tot seguit se'n realitza un ratllat suau intentant d'escalfar el menys possible la xocolata i s'emmagatzemen els petits brins de xocolata obtinguts. Entre mostra i mostra cal netejar a consciència les eines que toquen cada xocolata. Aquesta xocolata

ratllada en porcions molt petites, és la que s'ha utilitzat en els diferents experiments de TG i DSC.

Cal tenir en compte que, tal com es comenta més endavant, les condicions de conservació són vitals i cal conservar aquestes mostres en unes condicions de temperatura i humitat determinades.

4 TÈCNIQUES UTILITZADES

Aquest projecte s'ha dut a terme en el marc de la col·laboració entre el grup de recerca en materials (GRM) de la UdG, el grup de recerca en alimentació i medi ambient (GRAMA) del departament d'indústries agroalimentàries i ciències ambientals (IACA) de la Universitat de Vic i l'empresa Simón Coll S.A. de Sant Sadurní d'Anoia.

En concret el GRM és un grup especialista en les tècniques d'anàlisi tèrmica i l'objecte d'aquest projecte ha estat fer un estudi de viabilitat de l'aplicació de diferents tècniques calorimètriques per analitzar l'estructura i composició de les xocolates. La motivació d'aquest projecte és l'aplicació de l'anàlisi tèrmica en l'anàlisi de la qualitat de les xocolates i eventualment optimitzar el seu processat.

Entre les línies de recerca del GRAMA destacaríem la de "Qualitat i seguretat alimentària". Dintre d'aquesta línia el grup és especialista en la caracterització fisicoquímica i organolèptica del aliments; en concret les tècniques que domina són les cromatogràfiques, les espectroscòpiques i les d'espectrometria de masses. Recentment s'ha establert un projecte comú amb la línia de "Caracterització microestructural de materials" del mateix grup de recerca que fa referència a l'estudi del polimorfisme del greixos de la xocolata integrat en el projecte "Avaluació dels indicadors de la qualitat del cacau de diferents orígens geogràfics". És per aquest motiu que es va cercar la col·laboració de l'expertesa i la disponibilitat d'equipaments instrumentals del GRM de l'UdG.

Simón Coll és una empresa xocolatera de Sant Sadurní d'Anoia que treballa des de 1840 amb esperit d'oferir qualitat en els seus productes. És per això que, en l'elaboració de xocolates utilitzen cacaos d'orígens seleccionats: d'Àfrica importen cacau de Ghana per la seva potència i uniformitat i d'Amèrica compren els criolls centro americans, els veneçolans i el cacau Nacional d'Equador per la seva aroma. Es preparen ells la pasta de cacau i únicament afegeixen una fracció petita de mantega de cacau desodoritzada en la segona fase del conxat. Recentment participa amb el GRAMA en el projecte "Avaluació dels indicadors de la qualitat del cacau de diferents orígens geogràfic", patrocinant i elaborant tots els productes del disseny experimental proposat.

En primer lloc, es presenten les descripcions de les diferents tècniques: els fonaments, l'aplicabilitat, les diferències entre elles i els aparells utilitzats al llarg de l'estudi.

Les tècniques d'anàlisi tèrmica (AT) en general i anàlisi tèrmica diferencial (ATD) en particular permeten mesurar les propietats termomètriques dels materials. Es tracta d'observar de forma contínua una propietat termomètrica a temperatura constant o amb un canvi de temperatura controlat. Les tècniques calorimètriques emprades en aquest projecte, mesuren els intercanvis de calor d'una mostra amb el seu entorn (DSC) i el canvi de massa associat a la evolució de gasos (TG).

Les tècniques d'anàlisi tèrmica s'han complementat amb altres tècniques d'anàlisis estructural, com per exemple, la difracció de raigs-X (DRX) per identificar les fases cristal·lines i la microscòpia òptica amb la que s'han observat els cristalls de la xocolata. Amb l'espectrometria de masses amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS) s'han determinat els elements a nivells de traça.

Tot seguit es presenten els equips utilitzats i en què consisteixen les diferents tècniques que s'han emprat.

4.1 Termogravimetria (TG)

La termogravimetria és l'estudi del canvi de massa quan la mostra es sotmet a un programa de temperatura controlat (UdG, 2006). Generalment el programa de temperatura és un escalfament a velocitat constant, però també pot ser mantenir la temperatura constant, és a dir un programa isoterm.

La termogravimetria és una tècnica intrínsecament quantitativa, encara que sovint no dona una informació directe sobre els processos que tenen lloc. Aquesta tècnica s'aplica a l'estudi de transformacions on tingui lloc un canvi de massa. És a dir, la termogravimetria s'aplica a transformacions que impliquin l'evolució de gasos d'una mostra condensada (sòlida o líquida). Per aquesta raó, el seu principal camp d'aplicació són les reaccions químiques.

A banda de la mesura del canvi de massa, la termogravimetria ens permet calcular el senyal dTG. Aquest senyal és simplement la seva derivada temporal, dm/dt . El senyal dTG ens permet identificar més clarament els canvis. Es pot veure un exemple d'un senyal TG (senyal negre) i un dTG (senyal vermell) a la Fig. 5.

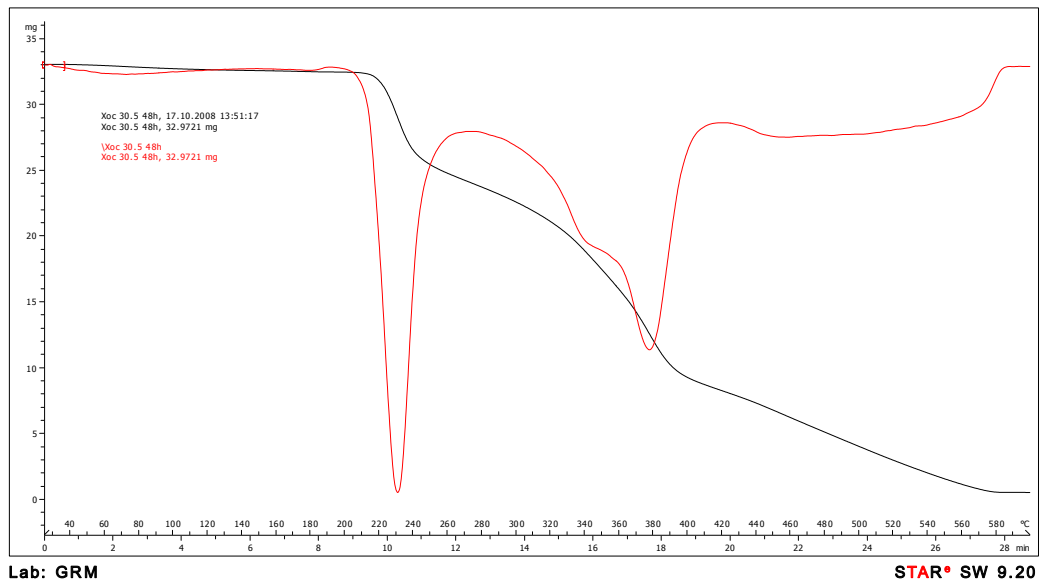


Fig. 5 Tg i dTG de la xocolata 30,5 42h

4.1.1 Esquema General TG

Una termobalança està formada per tres elements: el forn, la balança i la unitat de mesura i control. L'esquema del forn de l'equip emprat és el que es mostra a la Fig. 7. Concretament s'ha treballat amb un TG TGA851LFe de la casa Mettler-Toledo com el que es pot observar a la Fig. 6.



Fig. 6 Forn TG del laboratori de física, Mettler-Toledo TGA851LFe

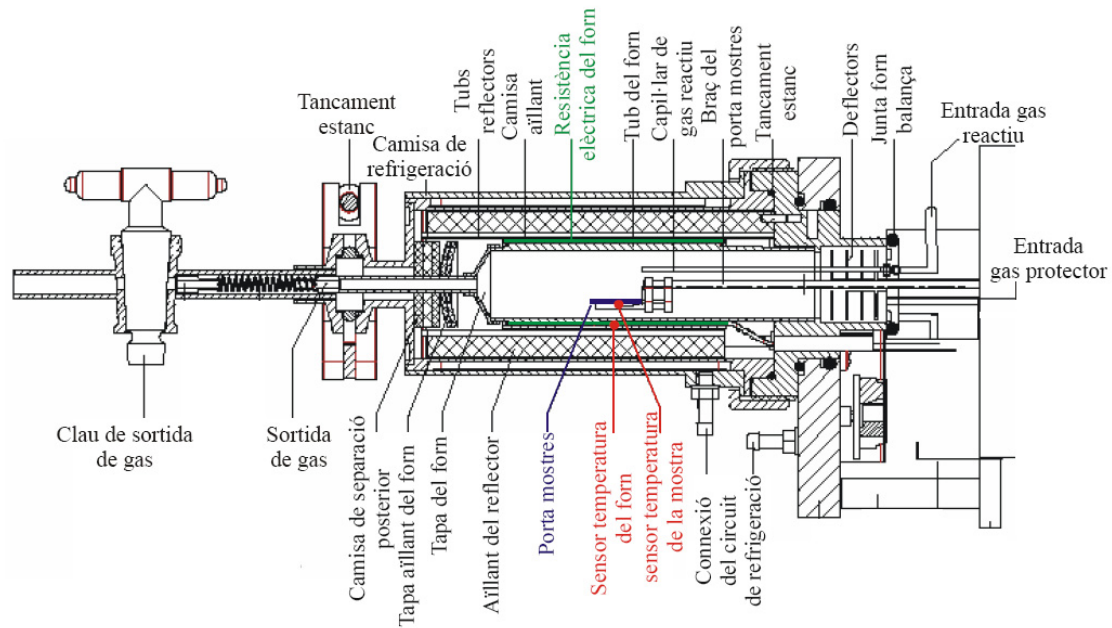


Fig. 7 Esquema general del forn del TG utilitzat (font: UdG, 2006)

El forn, amb disseny horitzontal, és un cilindre de 3 cm de diàmetre i 10 cm de llarg, constituït per dues camises aïllants d'alúmina entre les quals es troba una resistència de platí-rodí. El sistema pot assolir de forma controlada una temperatura màxima de 1600°C.

El portamostres està format per un braç i un suport d'alúmina. Sobre el suport d'alúmina esta muntat un disc de platí. Soldat al disc platí hi ha un termoparell de platí-rodí (tipus R) que permet mesurar la temperatura de la mostra, T_S . Un altre termoparell mesura la temperatura del forn. La mostra s'escalfa bàsicament per radiació. El forn està aïllat de l'exterior per unes làmines metàl·liques deflectores, mantes tèrmiques i una camisa exterior refrigerada per aigua.

A continuació s'entra més en detall en cadascun dels elements més importants del TG.

4.1.2 Disseny de la balança

En el TG la part més important és la balança doncs el que realitza l'aparell és captar l'evolució de la massa de la mostra. Una balança és un sistema mecànic on la mostra es col·loca en un suport. Un canvi de massa altera l'equilibri mecànic i el sistema reacciona a fi i efecte de restaurar l'equilibri. Existeixen dos tipus de balança segons el senyal de mesura en produir-se un canvi de pes:

- Desviació: El sistema es mou mecànicament per tal de restaurar l'equilibri tot compensant el canvi de pes de la mostra. La mesura Δm s'estableix a partir de la desviació respecte a la posició d'equilibri, és a dir, a partir del canvi de posició.
- Null: El desplaçament es compensa amb una força restauradora a fi i efecte de restaurar la posició d'equilibri inicial, la posició zero (null). En aquest cas Δm es determina a partir del valor de la força restauradora.

És preferible emprar en el disseny d'un termogravímetre, una balança tipus Null doncs la posició de la mostra és fixa i per tant no es produiran canvis en la temperatura de la mostra degut a desplaçaments a l'interior del forn i conseqüentment serà més precisa. Cal a més que els materials que formen el braç de la balança tinguin un baix coeficient de dilatació doncs una part del braç es troba dins del forn i l'altre no (Quars, Titani, Alúmina...).

El mètode de mesura de la desviació del braç de la balança es pot realitzar amb varis sistemes:

- Òptic: reflexió en un mirall, en desús.
- Electroòptic: fotodíode, fotocèl·lula i vidre gravat unit a la balança. És insensible a les derives elèctriques.

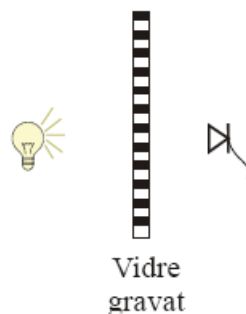


Fig. 8 Esquema de funcionament d'un sensor electroòptic (font: UdG, 2006)

- Electromagnètic: mitjançant un transformador diferencial variable linealment (LVDT). Consta d'un transformador cilíndric amb tres bobinats, un primari i dos secundaris situats a cada costat del primari simètricament. Aquest sistema és més econòmic que l'anterior i és el més utilitzat en termogravimetria.

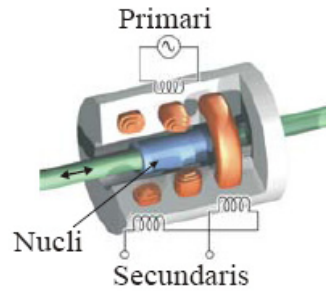


Fig. 9 Esquema de funcionament d'un sensor electromagnètic. (font: UdG, 2006)

La mesura de la massa es calcula directament a partir del corrent que circula per la bobina. L'elevada resolució de les balances electromagnètiques és fruit de la bona relació lineal entre intensitat i la massa, a més del fet que tècnicament és assequible fer una mesura molt precisa de la intensitat.

La balança que s'ha utilitzat és del tipus null amb mesura electromagnètica i té com a característiques:

Pesada màxima = 1 g

Resolució = 1 μ g

Soroll $\leq 1\mu$ g (RMS).

Derives $\leq 7\mu$ g/hora

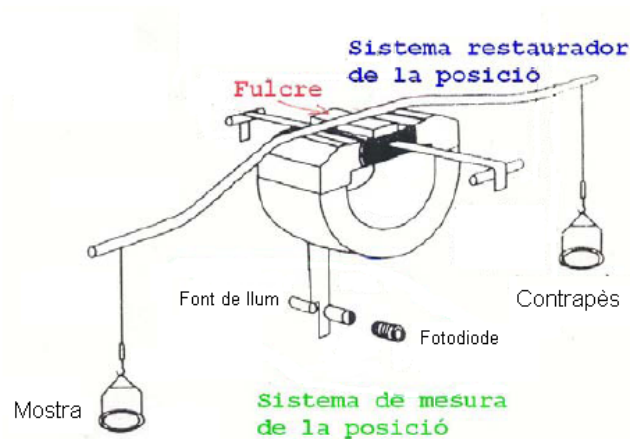


Fig. 10 Esquema d'una balança Null electromagnètica (font: UdG, 2006)

4.1.3 Disseny del forn

El forn té com a objectiu escalfar de forma homogènia, ràpida i lineal tot el seu volum. Pràcticament tots els forns s'escalfen a través de resistències elèctriques envoltades

per un tub refractari. La temperatura màxima que podrà assolir el forn vindrà determinada pel material amb que es faci la resistència. El bobinat està dissenyat de manera que el camp magnètic generat sigui nul. A la Fig. 11 es pot veure un exemple d'aquestes resistències:

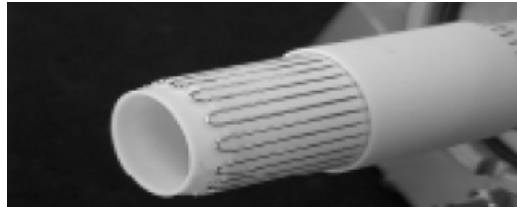


Fig. 11 Resistències elèctriques del forn (font: UdG, 2006)

Per refrigerar el forn es troben diversos sistemes entre els que hi ha convecció forçada amb ventiladors o tubs espirals amb gas o líquid.

La balança cal que es mantingui a temperatura constant i adient pels circuits electrònics i l'atmosfera ha de ser seca i neutre. Donat que totes aquestes condicions no es donen a l'interior del forn, cal aïllar física i tèrmicament el mecanisme de la balança. Per tant, a dins del forn normalment només es troba el suport i una part del braç tal com es pot veure a la Fig. 12.

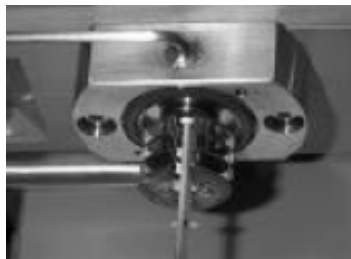


Fig. 12 Aïllament tèrmic mitjançant discs d'acer inoxidable units a un bloc refrigerat (font: UdG, 2006)

L'aïllament del forn amb l'exterior es realitza amb escuts i deflectors metàl·lics i amb embolcalls refrigerants i fent circular algun fluid. Tots aquests sistemes d'aïllament es poden veure a la Fig. 13.

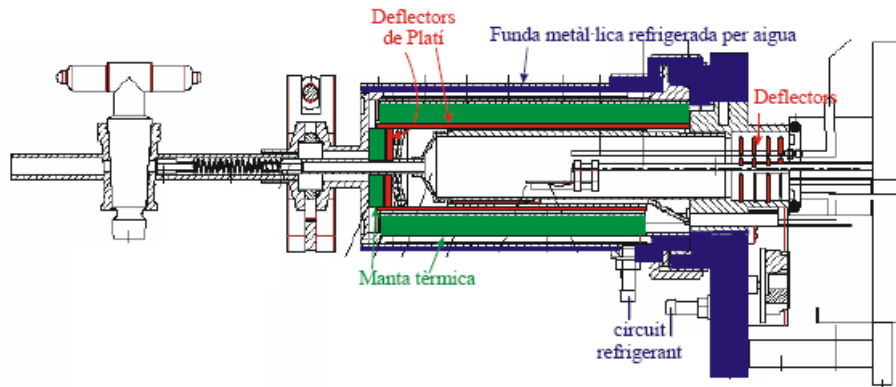


Fig. 13 Esquema dels diferents aïllaments del forn TG (font: UdG, 2006)

Característiques del forn utilitzat:

- TMàx 1600°C programa no isoterm
- TMàx 1500°C isoterma de 15 minuts
- β Màx: de 27°C a 1600°C en 10 minuts
- β Màx: de 1600°C a 27°C en 30 minuts
- precisió: $\pm 0,25^\circ\text{C}$

4.1.4 Sensors de temperatura

Els sensors han d'estar col·locats propers en el lloc on hi haurà la mostra, per tant en el braç. Els utilitzats en l'aparell són uns fils molt lleugers connectats al portamostres que passen per l'interior del braç i surten pel fulcre per tal d'alterar mínimament la mesura del pes. Aquest sistema permet una correcta mesura del pes i de la temperatura, però atès que entre la mostra i el sensor es troba el gresol i el portamostres, la determinació de la temperatura requereix un calibratge que depèn del tipus de gresol emprat.

Els termoparells són dos metalls soldats al plat portamostres. Una diferència de temperatura entre el punt de la soldadura i els extrems lliures, es tradueix en una diferència de potencial. Poden mesurar fins a diferències de 1760°C i tenen una sensibilitat que pot ser inferior a una dècima de grau.

4.1.5 Portamostres i gresols

El conjunt portamostres-gresol ha de tenir un bon contacte tèrmic i permetre un intercanvi fàcil amb l'atmosfera circumdant a fi d'obtenir una efectiva evacuació dels components volàtils generats i una eficient entrada de gasos reactius al sistema.

La transformació que volem mesurar no ha de ser alterada per la presència del gresol. És molt important que el gresol no reaccioni amb la mostra, ni formi eutèctics, ni catalitzi la reacció.

Si bé existeixen molts tipus de materials per gresols (Alumini, Or, Plata, Platí, Acer Inoxidable, Coure, etc), en el present projecte s'ha treballat en el TG sempre amb Gresol d'alúmina com el de la Fig. 14.



Fig. 14 Gresol d'alúmina de 70µl

4.1.6 Control d'escalfament

Per controlar la temperatura del forn existeixen varis controladors, que es corresponen als típics models de controlador industrial: On/Off, Proporcional, Integral, Derivatiu i PID. El control més utilitzat en general és el PID i és també el que s'utilitza en aquest forn.

4.1.7 Paràmetres d'utilització

En els experiments amb TG s'ha treballat amb un mètode que passava d'una temperatura de 25°C a una de 600°C amb una velocitat d'escalfament de 20°C/min. Es feia circular un caudal d'aire sintètic o nitrogen de 40ml/min.

4.2 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

Una de les tècniques complementàries del TG és el DSC (Speyer, 1994), que permet avaluar el bescanvi d'energia (intercanvi de calor dels processos). Es tracta de mesurar els intercanvis de calor entre la mostra i una referència inert. Per aquesta raó es col·loquen de forma simètrica dins del forn dos gresols, un conté la mostra i l'altre una substància inert (generalment està buit). Es fan servir gresols d'alumini i els resultats que s'obtenen són com els de la Fig. 15.

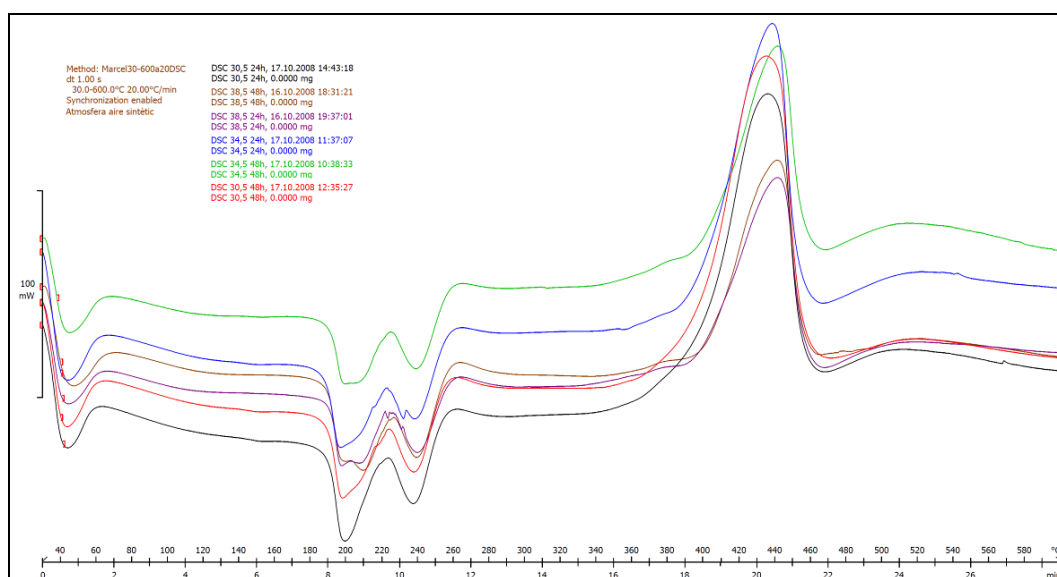


Fig. 15 Model de termogrames obtinguts amb el DSC

El DSC mesura el flux de calor entre els dos gresols. Els pics per sobre de la línia de base en les gràfiques indiquen que es produeix una reacció exotèrmica i per tant que s'allibera calor. Un pic per sota indica que la reacció és endotèrmica i per tant que s'absorbeix calor. Per exemple, l'evaporació és endotèrmica, i per contra la cristal·lització és exotèrmica.

Finalment també es pot trobar l'energia d'activació de les transformacions mitjançant un estudi cinètic. Un cop fet l'estudi cinètic es poden reproduir els diagrames T-T-T (transformació temps-temperatura) que permeten determinar la duració de la transformació en condicions isoterms.

4.2.1 Esquema general del DSC

En aquest projecte s'ha treballat amb un mòdul DSC822 de la casa Mettler-Toledo com el que es pot observar a la **Fig. 16**.



Fig. 16 Mòdul DSC822 utilitzat

El mòdul DSC822 esta format per les parts que es poden veure a la **Fig. 17**.

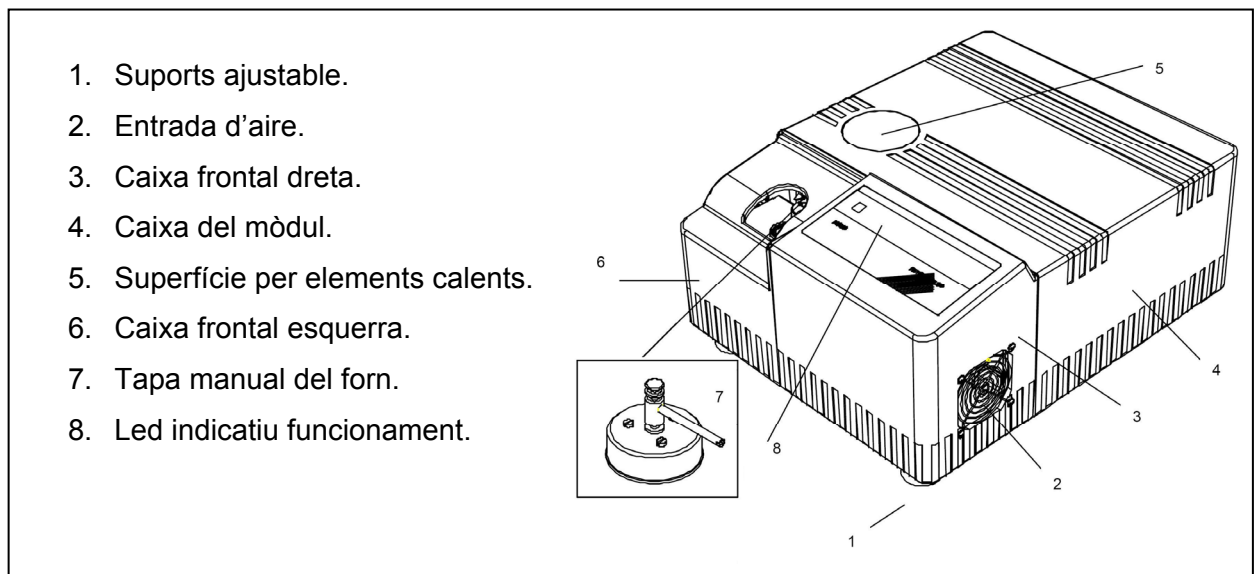


Fig. 17 Diferents parts del mòdul DSC822 (font: METTLER TOLEDO, 2000)

I internament els components del DSC822 són els que apareixen a la secció transversal de la Fig. 18 (el sensor Pt100 és l'encarregat de mesurar la temperatura del forn).

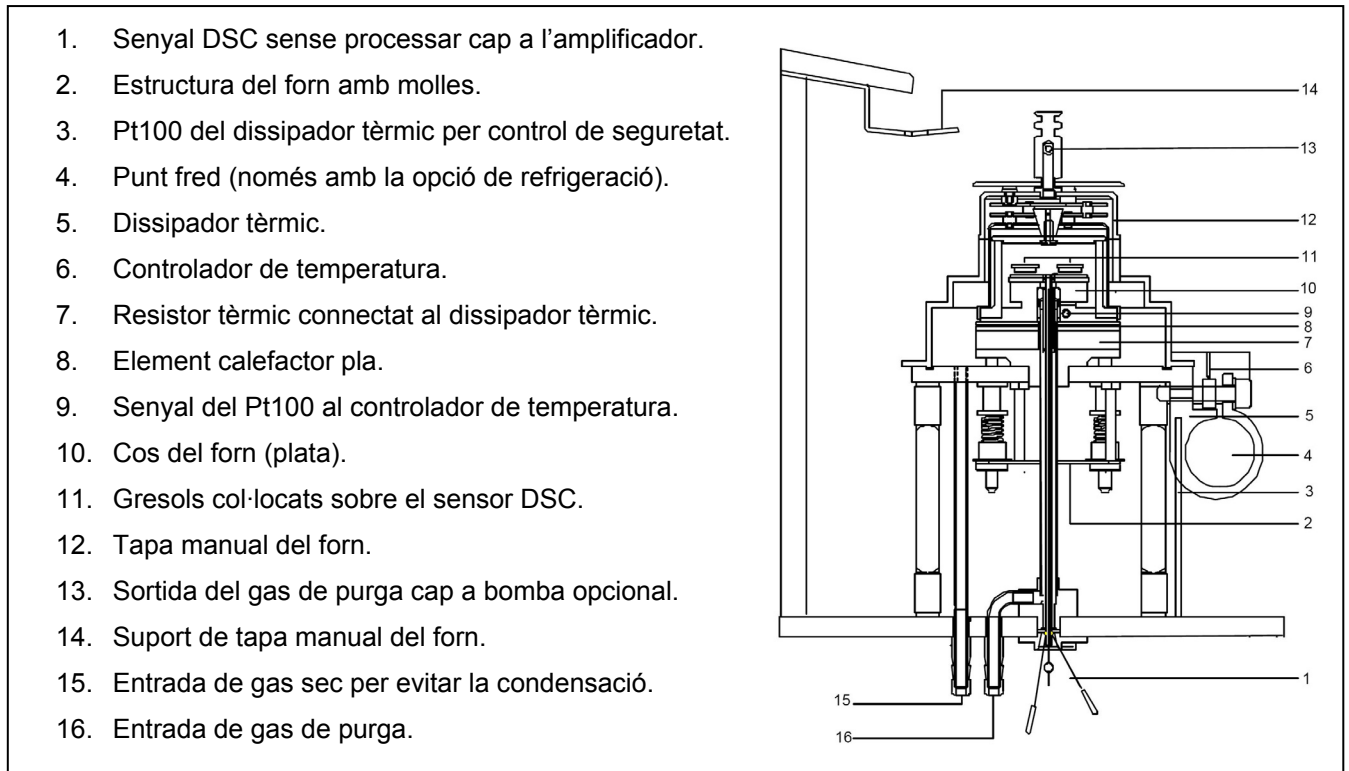


Fig. 18 Secció transversal de la cèl·lula de mesura del DSC822. (font: METTLER TOLEDO, 2000)

4.2.2 Especificacions de l'equip

Les especificacions de l'equip utilitzat són les que es mostren a continuació.

Intervals de temperatura: Temperatura ambient – 700°C.

Precisió: $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Reproductibilitat: $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Velocitat d'escalfament: 0-100K/min, amb un increment mínim de 0,0001K/min.

Velocitat de refredament (amb aire): de 700 a 100°C en 9 minuts.

Especificacions calorimètriques:

Resolució digital: 16000 punts.

Sensors: de rang complet amb termoparell Au-AuPd de 56 punts.

4.2.3 Paràmetres d'utilització

En els experiments amb DSC822 s'ha treballat amb un mètode que passava d'una temperatura de 30°C a una de 600°C amb una velocitat d'escalfament de 20°C/min. Es feia circular un caudal d'aire sintètic o nitrogen de 40ml/min.

4.3 DSC de baixa temperatura

El principi físic de funcionament del DSC d'alta i baixa és el mateix, la única diferència important és el sistema de refrigeració, el d'alta temperatura ho fa per convecció forçada (un ventilador) i per tant la temperatura més baixa que pot assolir és la temperatura ambient. A més, el temps per refredar per sota de 100°C és molt llarg i això dificulta un control precís de la temperatura. En canvi el de baixa està refrigerat amb nitrogen líquid, això permet treballar fins a -170°C, a més la velocitat de refredament és molt superior. Per altre banda, els elements calefactors i el bloc del forn d'alta temperatura permeten temperatures de treballs màximes de 700°C (pel de baixa el límit es troba a 600°C).

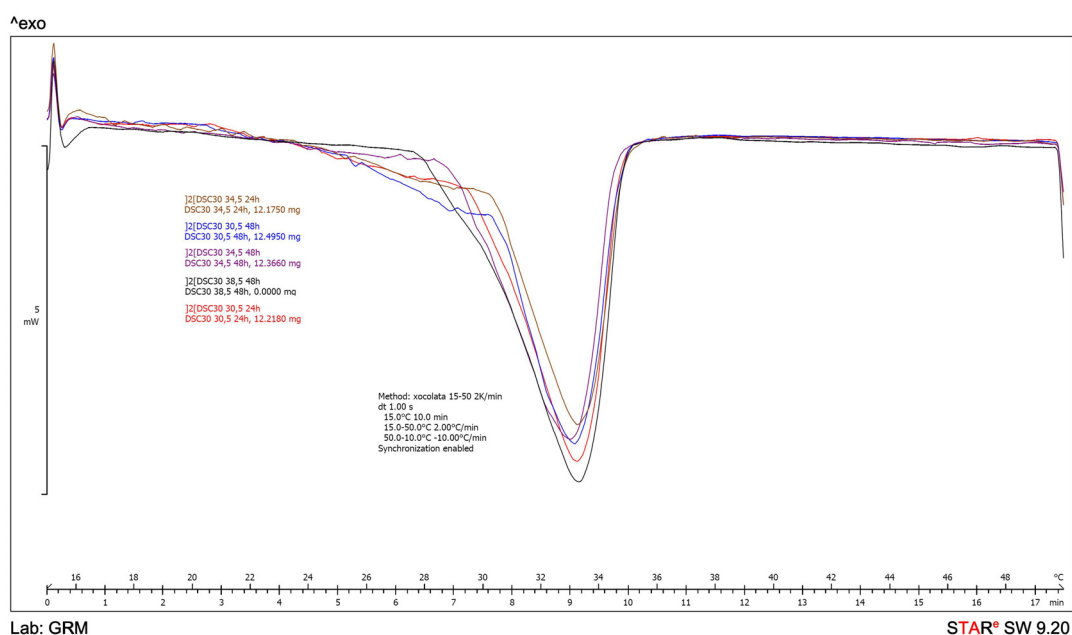


Fig. 19 Model de gràfiques obtingudes amb el DSC de baixa temperatura

Cal tenir en compte que aquest tipus d'aparells requereixen un calibratge previ (Schubnell, 2000) abans de començar-hi a treballar, feina que no forma part d'aquest projecte però que ha calgut fer-se per tal de poder realitzar els experiments correctament.

4.3.1 Esquema general i especificacions

S'ha utilitzat un mòdul DSC30 de la casa Mettler-Toledo com el que es pot observar a la Fig. 20.



Fig. 20 Mòdul DSC30 i bombona de Nitrogen

L'esquema general varia del DSC822, a part del sistema de refrigeració, en que el forn no es troba integrat en el mòdul DSC30. En la Fig. 20 el forn on es col·loquen els gresols és l'element que es troba sobre la bombona de nitrogen líquid.

Les especificacions de l'aparell són:

Intervals de Temperatures: -170 a $+600^{\circ}\text{C}$.

Precisió: $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Velocitat d'escalfament: $0-100\text{K/min}$.

Velocitat de refredament: de 600 a -150°C en 15 minuts.

Especificacions calorimètriques:

Resolució digital: 18000 punts.

Soroll: $0,009\text{mW}-0,024\text{mW}$ (a 150°C per 1 minut)

4.3.2 Paràmetres d'utilització

En els experiments amb DSC30 s'ha treballat amb un mètode que tenia tres etapes. Primerament es realitzava una isoterma durant 10 minuts a 15°C . Tot seguit es passava d'una temperatura de 15°C a una de 50°C amb una velocitat d'escalfament de

2°C/min. Finalment es refredava de 50 a 15°C amb una velocitat de 10°C/min. Es feia circular un caudal d'aire sintètic de 40ml/min.

4.4 Espectrometria de masses amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS)

L'espectrometria de masses amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS) és la tècnica analítica instrumental més ràpida que existeix actualment per a la determinació d'elements a nivells traça (<http://upcommons.upc.edu>, 2009). Tot i que es poden determinar, pràcticament, el mateix tipus d'elements que amb d'altres tècniques espectroscòpiques com l'absorció atòmica de flama (FAA) o de forn de grafit (GFAA), la tècnica d'ICP-MS presenta clars avantatges pel què fa a límits de detecció, rapidesa, sensibilitat i capacitat per a mesures multielement.

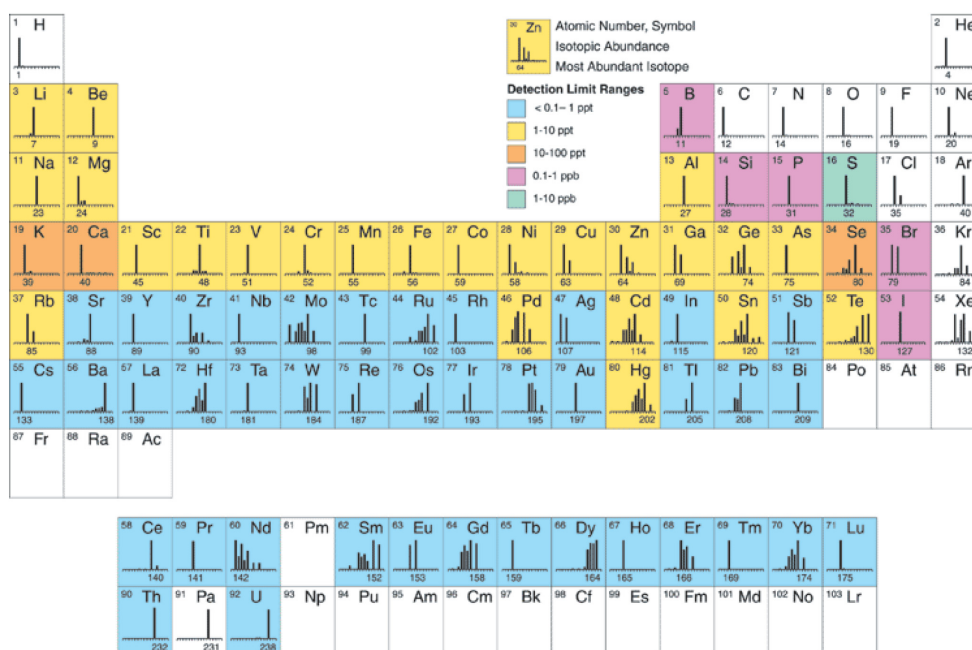


Fig. 21 Límits de detecció per als diferents elements a ICP-Masses (font: <http://monografias.com>, 2009)

En la Fig. 22 es mostren els principals components d'un sistema ICP-MS. La tècnica consisteix en introduir la mostra líquida al nebulitzador on és convertida en un aerosol mitjançant la injecció a pressió de gas argó. Les partícules més fines d'aquest aerosol (aproximadament 1-2% de la mostra) són separades i transportades cap a la torxa mitjançant un sistema d'injecció. En la torxa és on té lloc la ionització de la mostra mitjançant el plasma. Aquest plasma es produeix per la interacció d'un intens camp

magnètic (generat per radiofreqüències en una bobina de coure) amb el gas argó. Aquesta interacció ionitza el gas i mitjançant l'acció d'una guspira es forma un plasma d'elevada temperatura (aproximadament 2000°C) a l'extrem de la torxa.

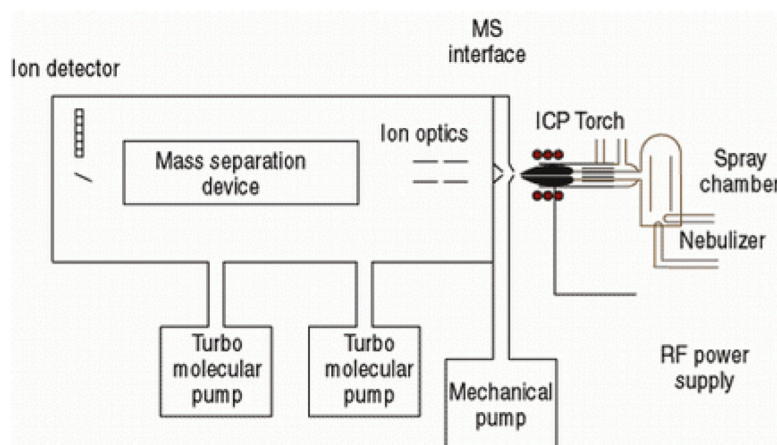


Fig. 22 Components principals d'un sistema ICP-MS (font: <http://monografias.com>, 2009)

Un cop la mostra ha estat ionitzada, els ions obtinguts són dirigits cap a l'espectròmetre de masses mitjançant un sistema de lents electromagnètiques que operen a un determinat voltatge i en condicions de buit (aproximadament 10^{-2} torr). Dins l'espectròmetre de masses (el qual opera a un buit de 10^{-6} torr) té lloc la separació dels diferents analits en funció de la seva relació càrrega/massa (q/m).

Per a finalitzar el procés d'anàlisi, els ions que impacten sobre el detector generen un senyal elèctric que és amplificat i registrat. Tot i que pugui semblar que sigui una tècnica ràpida i econòmica, realment es tracta d'un sistema molt precís i costos (per obtenir valors en aquest projecte s'han utilitzat 11 hores i 33 minuts). Aquest temps és consumit en la preparació de mostres, calibratge de l'aparell i realització del buit.

4.5 Difracció de raigs X

Els raigs X són una forma de radiació electromagnètica d'elevada energia i petita longitud d'ona (de l'ordre dels espais interatòmics dels sòlids). Quan un feix de raigs X incideix en un material sòlid, part del feix es dispersa en totes direccions a causa dels electrons associats als àtoms o ions que troba en el trajecte, però la resta del feix pot donar lloc al fenomen de difracció de raigs X, que té lloc si existeix una disposició ordenada d'àtoms i si es compleixen les condicions que venen donades per la Llei de Bragg. El fenomen de la difracció associat a la disposició ordenada d'àtoms és

especialment interessant per detectar estructures cristal·lines, doncs és la seva característica predominant envers les estructures amorfes.

La llei de Bragg relaciona la longitud de l'ona dels raigs X i la distància interatòmica, amb l'angle d'incidència del feix difractat. Si no es compleix la llei de Bragg el feix difractat és de molt baixa intensitat. Concretament la llei de Bragg és:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

on:

n = és un número enter

λ = és la longitud d'ona del raig X

d = és l'espai intermolecular o interatòmic

θ = és la incidència del raig respecte la mostra

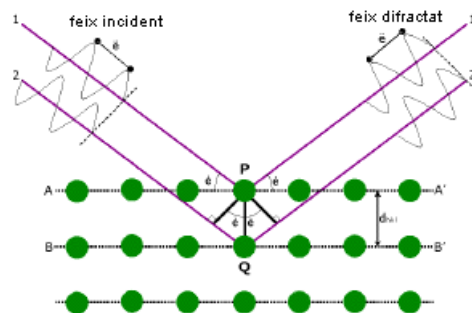


Fig. 23 Incidència i difracció dels feixos de raig X sobre la superfície de la mostra

Cal comentar que només hi ha reflexions per angles d'incidència molt concrets i per tant el que es fa és girar els sensors i detectors sempre amb el mateix angle fins que es detecten pics. Conegut l'angle i la longitud d'ona es determina la distància entre plans (corresponent a l'espai intermolecular o interatòmic) i aquest paràmetre és característic de la fase: estructura cristal·lina i composició. Per tant el paràmetre “d” que ens classifica l'estructura cristal·lina i els àtoms, permet identificar les diferents estructures.

4.5.1 Esquema general aparell de difracció

L'equip amb el que s'han realitzat les proves de difracció és un difractòmetre de pols, model Bruker D8 Advance (veure Fig. 24). En l'anàlisi de mostres en pols es fa servir la geometria Bragg-Brentano (θ , 2θ), on el vector de difracció normal als plans difractants és normal a la superfície de la mostra. Amb aquesta geometria només els plans que es troben paral·lels a la superfície compliran la llei de Bragg.

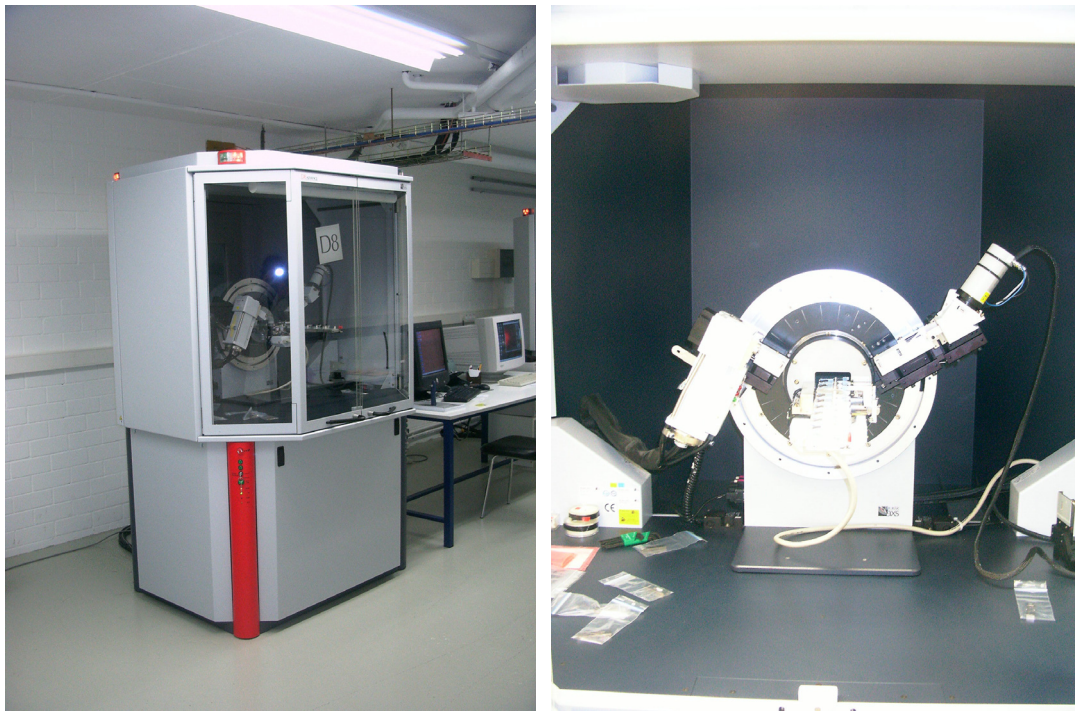


Fig. 24 Equip utilitzat per les proves DRX

En la Fig. 25, es poden observar els principals components del difractòmetre.

1. Goniòmetre vertical.
2. Tub de raigs X de coure, pot treballar de 20 a 60 KV i de 5 a 80 mA, ànode de Cu.
3. Canviador automàtic de mostres de nou posicions.
4. Equipat amb monocromador secundari, per tal de suprimir la radiació de fluorescència de fons i la radiació $K\beta$.
5. Detector de centelleig [NaI(Tl)].

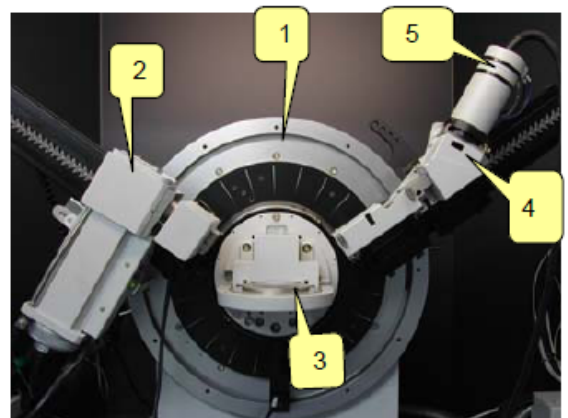


Fig. 25 Components difractòmetre

4.5.2 Paràmetres d'utilització

Els paràmetres òptims d'utilització del difractòmetre són les que es detallen tot seguit:

- Rang d'adquisició de 19 a 25
- `_STEPTIME=120.419998`
- `_STEPSIZE=0.010000`

4.6 Microscòpia òptica

Un microscopi és un instrument que amplifica una imatge i permet l'observació de majors detalls dels possibles a simple vista. Les principals parts del microscopi són les que es poden observar a la Fig. 26.



Fig. 26 Components microscopi òptic (font: <http://en.wikipedia.org>, 2009)

El funcionament del microscopi òptic consisteix en fer passar un feix de llum visible (fotons) a través del material i recollir-la a través de l'objectiu. És necessari que la mostra del material tingui un gruix el menor possible (o transparent) i permeti el pas de la llum a través seu. A partir de les diferents lents s'obtenen els augments. Girant les rodetes d'aproximació s'acosta la mostra a l'objectiu i permet enfocar correctament amb la rodeta de precisió. Val a dir que com més augments, més il·luminació és necessària, i aquest fet és crític en aquest treball tal com es veurà més endavant.

El microscopi utilitzat tenia una càmera connectada a un PC amb capturadora de vídeo per poder realitzar les captures de imatges que es mostren en aquest treball.

La microscòpia òptica s'ha portat a terme per veure els cristalls de la xocolata. S'han realitzat aquestes proves amb il·luminació freda (utilitzant filtre IR). No s'ha pogut observar per SEM (James, 2009) perquè la mostra s'escalfaria i per tant es transformaria (no es disposava de portamostres criogènic que permet refrigerar la

mostra). La metodologia que s'ha seguit ha estat la que es detalla a l'apartat de resultats, comentant les dificultats que s'han trobat i com s'han superat. Cal tenir en compte, a més, que no s'ha trobat bibliografia sobre aquest tema, doncs tota la existent tracta de SEM amb portamostres criogènica i per tant s'ha partit de zero amb una tècnica que pot resultar molt interessant, doncs és molt més econòmica i assequible que la de SEM amb criogènica.

En un primer intent s'ha tractat la xocolata com un material més i s'ha intentat obtenir una làmina molt fina de mostra per tal d'observar-la directament al microscopi. El material es talla amb un ultramicrotòmic que permet realitzar talls molt fins. És necessari que la mostra sigui molt fina (de l'ordre de micres) doncs el microscopi forma la imatge de la llum transmesa (la mostra és il·luminada per sota la mostra amb el sistema d'il·luminació, i la llum que travessa la mostra i és recollida per l'objectiu per formar la imatge).

4.7 Programa control TG i DSC: Star Software

Tots els aparells de calorimetria venen controlats per un mateix ordinador i programa: STAR SOFTWARE. Aquest programa té clarament tres parts, una per cada màquina i dins de cada part les formes de procedir són semblants, i s'hi troben a la vegada tres apartats:

Method: Es defineix el programa de temperatura que es farà servir en l'experiment. S'ha de seleccionar:

- Temperatura inici.
- Temperatura final.
- Velocitat d'escalfament.
- Tipus de gresol.
- Aparell.

Si es vol fer servir la corba de blanc (altament recomanat pel TG) s'ha d'anar a *Miscellanius* → *Subtract Blank Curve*. La corba de blanc consisteix en la realització de l'experiment treballant en les mateixes condicions que es volen reproduir per dur a terme l'anàlisi, però amb el gresol buit. Posteriorment es resta a la mesura de la massa el resultat de l'experiment de blanc. Amb la corba de blanc s'aconsegueix una reducció significativa de tots els artefactes sistemàtics en aquest tipus d'aparells: dilatació del braç, derives tèrmiques, i la variació fictícia del pes associada al canvi d'empenyiment quan el forn s'escalfa per efecte de la disminució de la densitat de l'aire.

Experiment: És a on es defineixen els paràmetres particulars d'una mesura. Es selecciona un mètode clicant sobre *select method* i tornant a clicar sobre *select method*. Es selecciona el tipus de gresol (pan type) i es posa la massa del gresol (només gresol) a pan weight. Dins *sample name* es descriu la mostra i el programa automàticament li assigna el dia i hora. Dins de *remarks* es poden posar comentaris per aclariment propi, com per exemple l'atmosfera emprada i detalls de preparació de la mostra. Finalment s'envia l'experiment a la màquina que es desitja prement sobre el botó corresponent i es confirma sobre la finestra de l'experiment amb OK.

Evaluate: Serveix per visualitzar els termogrames que s'han obtingut amb els diversos experiments, imprimir-les i exportar les dades a un altre format.

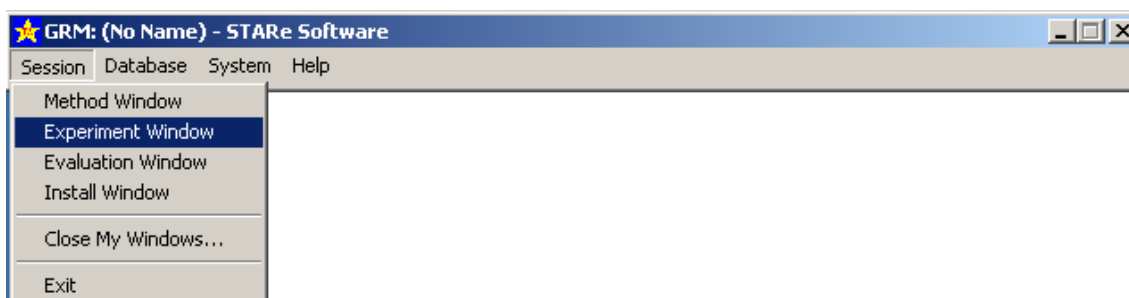


Fig. 27 Finestra principal del programa STAR SOFTWARE

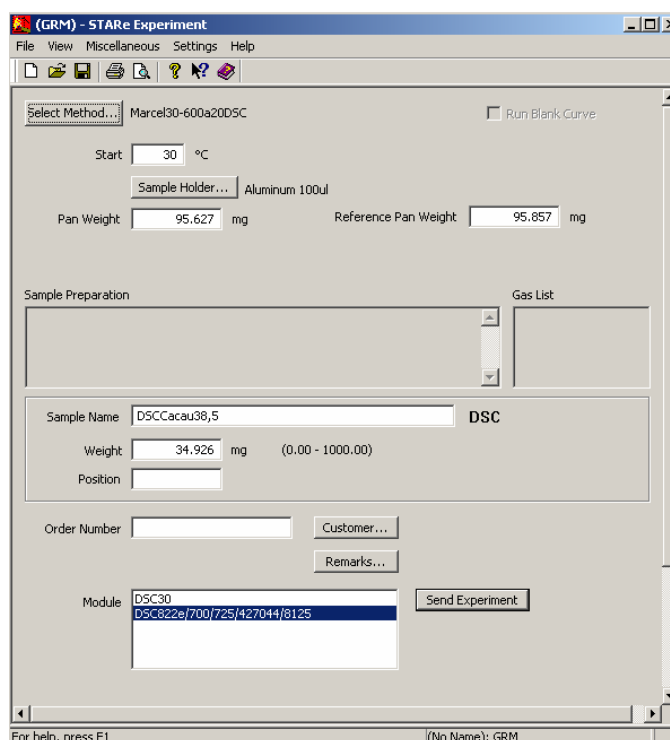


Fig. 28 Crida d'un experiment

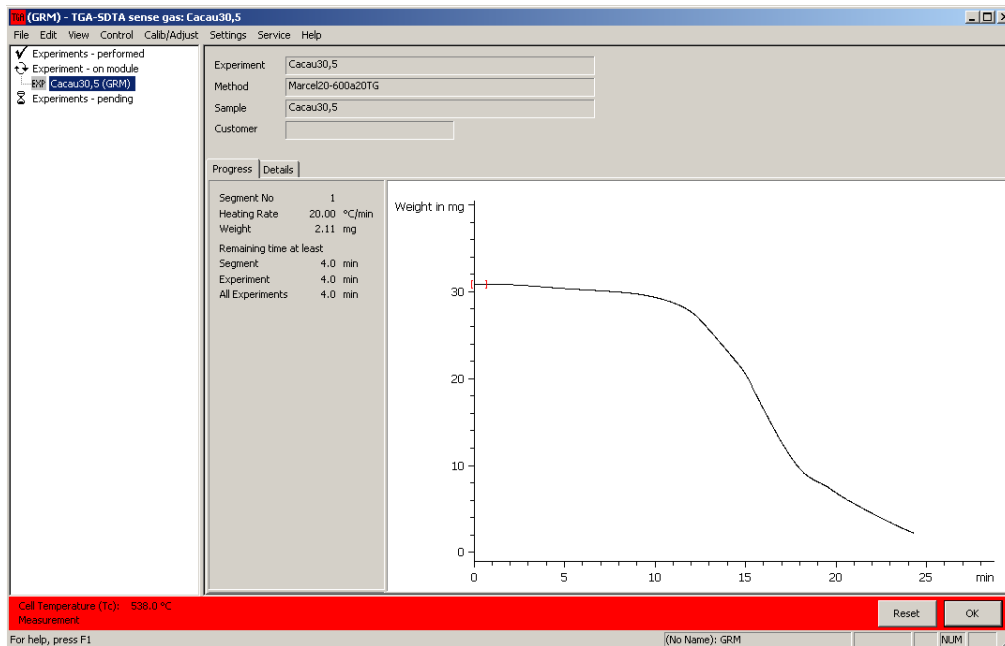


Fig. 29 Realització de l'experiment

4.8 D'altres programes

A part del programa Star Software i dels programes típics d'ofimàtica, s'han utilitzat d'altres programes que a continuació s'enumeren. Al llarg de la memòria es troben descrits amb més detall.

- ORIGIN PRO: Programa per realitzar anàlisis de dades i treballar amb gràfiques.
- EVA: Programa utilitzat per corregir difractograms.
- XCH: Aplicació per passar a format UXD (format ASCII que permet treballar amb el programa Origin).

5 RESULTATS

5.1 Resultats de calorimetria

Cal estudiar els resultats de la descomposició de forma conjunta (TG i DSC) doncs aquestes dues tècniques es complementen molt bé i aporten informació que per separat no s'obtidria. Una gràfica que pot servir per mostrar els resultats que s'han pogut extreure és una com la de la Fig. 30.

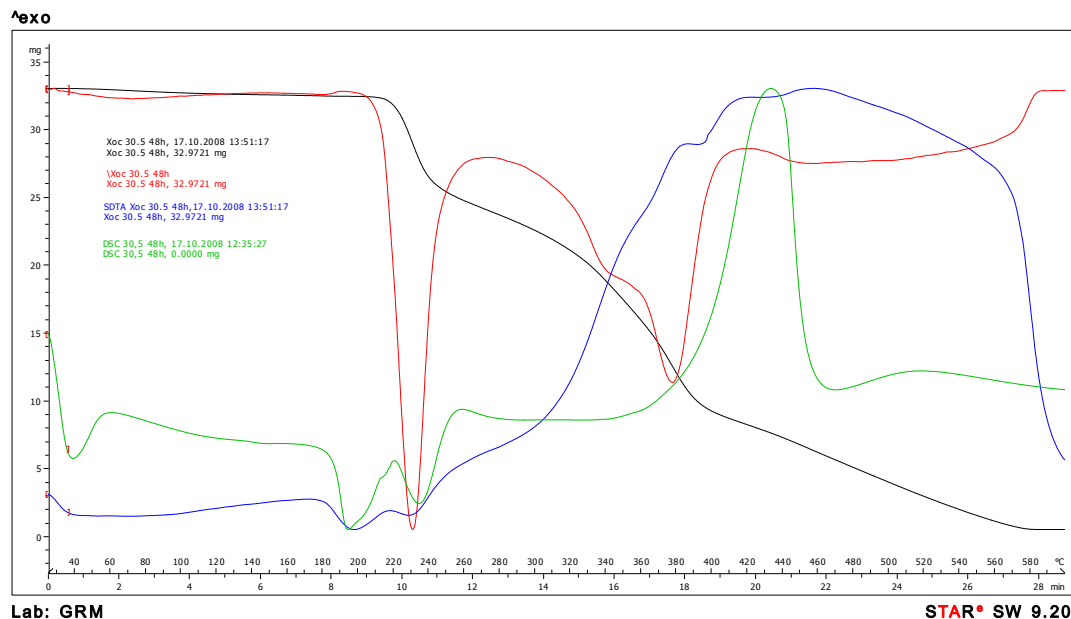


Fig. 30 Gràfica TG+DSC de la xocolata 30,5 42h

En ella es pot veure en negre el senyal TG on s'aprecia com la massa va disminuint a mesura que s'incrementa la temperatura. La línia vermella és la derivada del senyal TG (DTG), indica la velocitat amb la que la massa disminueix i permet visualitzar amb més claredat els diferents processos que tenen lloc. La línia verda correspon al senyal del DSC, s'hi observen els intercanvis del flux de calor i està associada a la velocitat de transformació dels processos, per tant els senyals DTG i DSC són directament comparables. Finalment la línia blava és la senyal SDTA que és el senyal tèrmic del TG i és l'equivalent al DSC, però molt menys precís (tal com es pot veure a la imatge, la tendència és aproximadament la mateixa).

S'entén per reacció endotèrmica aquella que absorbeix calor, o el que és el mateix, aquella en que es produeix un increment d'entalpia. Els processos de fusió i evaporació són endotèrmics, cal una aportació d'energia perquè tinguin lloc. En canvi la cristallització es una transformació exotèrmica, es a dir es depra calor durant la

transformació. Si en una reacció endotèrmica es produeix un canvi de massa, s'ha produït una evaporació, mentre que si no es produeix aquest canvi de massa el que ha succeït és una fusió. I precisament aquest fet és el que provoca que interressi estudiar els senyals conjuntament. Per altre banda, les reaccions químiques com ara les descomposicions i les piròlisis són generalment processos exotèrmics.

Es poden observar varis pics en el termograma del DSC. Per saber l'origen d'aquests pics s'ha estudiat la temperatura a on es troben per tal de relacionar-la amb les de fusió del sucre.

5.1.1 Estudi de la descomposició de la xocolata

L'interès d'estudiar la descomposició de la xocolata és doble. Per una banda es pot extreure informació sobre la estabilitat tèrmica de la xocolata, i per l'altre, sobre la descomposició, atès que els diferents components seguiran diferents processos de descomposició a diferents temperatures.

Si bé hi ha molta bibliografia sobre la fusió de la xocolata, no s'ha trobat pràcticament res sobre l'anàlisi tèrmica de la descomposició, per aquesta raó no s'ha pogut determinar totalment a què corresponen els diferents processos.

La descomposició s'ha estudiat mitjançant DSC i TG i s'han utilitzat dos tipus d'atmosfera diferents: aire sintètic i nitrogen. L'interès de treballar amb aire i N_2 , és que els processos físics com la cristallització, fusió o evaporació no depenen de l'atmosfera (han de sortir iguals que quan es fa l'assaig amb N_2). En canvi els processos químics com les descomposicions es veuen molt alterades per l'absència de O_2 , per tant permet distingir els canvis d'estat de les descomposicions (veure Fig. 31).

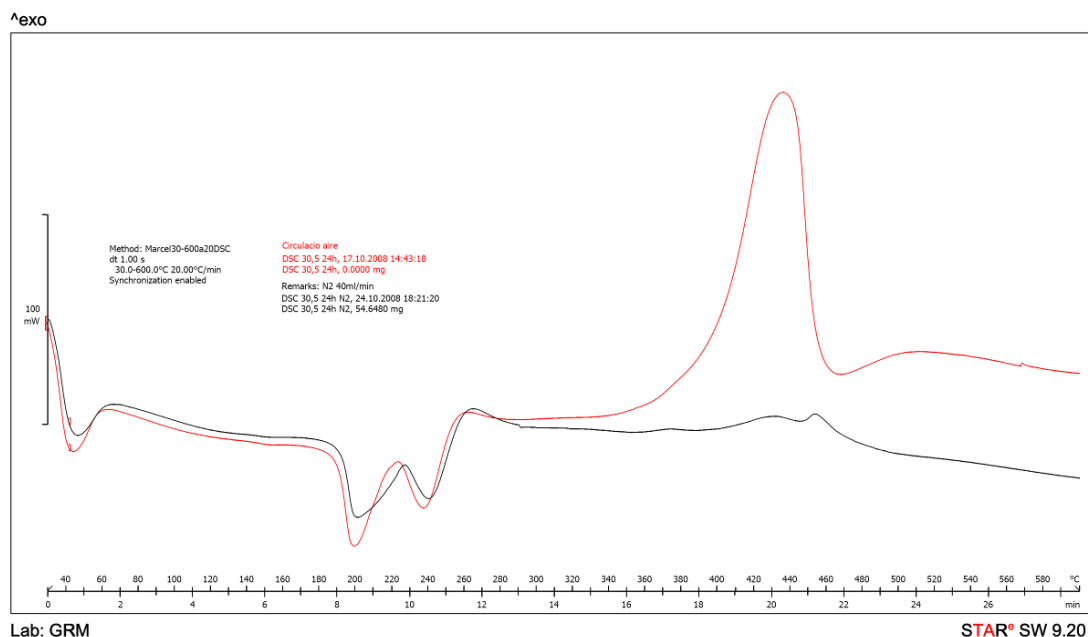


Fig. 31 Diferències entre Nitrogen (negre) i aire (vermell)

Si es comparen les gràfiques amb atmosfera de N_2 (veure Fig. 32) la descomposició es retarda, en aire el pic principal de descomposició es troba a 360°C mentre que en atmosfera de N_2 es desplaça a 420°C . A més, en atmosfera de N_2 dona un residu molt superior, que es podria quantificar amb una pèrdua de massa del 81%, mentre que en el cas de l'atmosfera d'aire sintètic la pèrdua de massa era del 98%. Precisament aquests residus s'han estudiat per DRX i s'hi pot observar que en la descomposició en N_2 són carbonats mentre que en aire sintètic el residu conté òxids metàl·lics. Tal com era d'esperar la presència de l'oxigen permet eliminar tot el carboni.

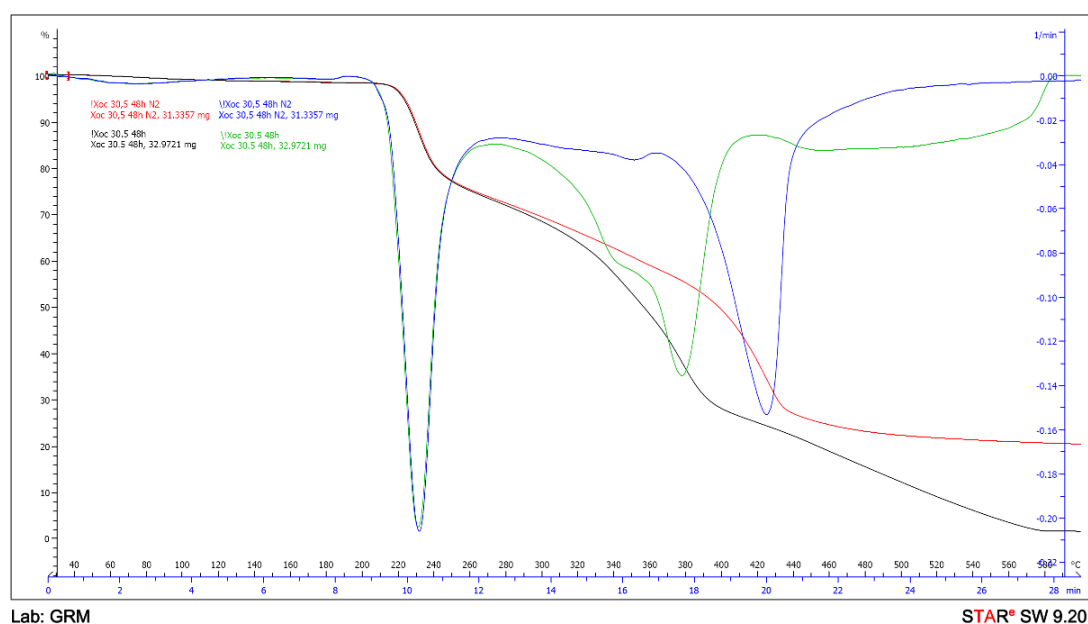


Fig. 32 Fusió idèntica i descomposició diferent segons atmosfera

En canvi el pic situat a 230 °C no es veu afectat per l'atmosfera present, per tant podem concloure que la pèrdua de massa corresponent a aquest pic és un procés físic. Com veurem més endavant aquest procés correspon a la evaporació del sucre. Els canvis de fase com ara la fusió o l'evaporació són transformacions que pateix el material i que són independents de tipus de gas present. En canvi la descomposició és una reacció química en la que pot intervenir oxigen, és a dir, la reacció de descomposició depèn del gas present. De fet la descomposició només té lloc quan l'atmosfera present és nitrogen, quan hi ha oxigen la reacció que apareix és una piròlisis. És a dir, el tipus de reacció química que té lloc així com la seva cinètica depèn de l'atmosfera del forn.

Per tal d'identificar quins processos són propis del sucre i quins del cacau, s'ha analitzat mitjançant DSC i TG el sucre. A la Fig. 33 s'ha representat conjuntament els dos termogrames. Es pot comprovar que els dos primers pics que apareixen en el termograma de la xocolata coincideixen amb els dos primers pics del termograma del sucre que, com veurem més endavant, corresponent respectivament a la fusió i evaporació del mateix. No obstant, el primer pic de la xocolata és molt més ampla i sovint té una estructura de dos pics. Els dos subpics que apareixen en la fusió del sucre poden correspondre a dos tipus de sucres (tot indica que un és la sacarosa i l'altre ho desconexim (Kedward et al., 2000)) No obstant no sempre hi apareixen aquests dos subpics, per tant es possible que a vegades quedin pràcticament solapats. A més, aquesta considerable diferència d'amplada entre el pic de fusió del sucre pur i del sucre en la xocolata (veure Fig. 33) ens indica que el sucre es pot trobar parcialment dissolt donant lloc a un procés de fusió més complexa que el d'una substància pura.

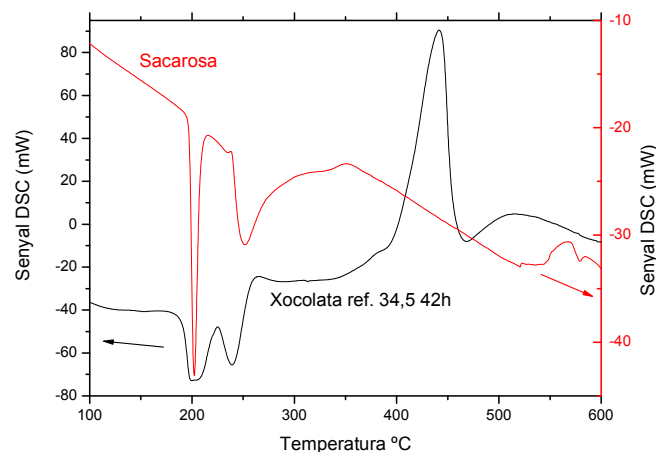


Fig. 33 Imatge solapant pic del sucre pur i el pic de la xocolata

Si bé s'han realitzat els experiments tant en Nitrogen com en aire, a partir d'aquest punt es treballarà sobretot amb els senyals obtinguts en aire. A la Fig. 34 es representen els termogrames obtinguts a partir del DSC amb atmosfera d'aire sintètic per a les diferents mostres:

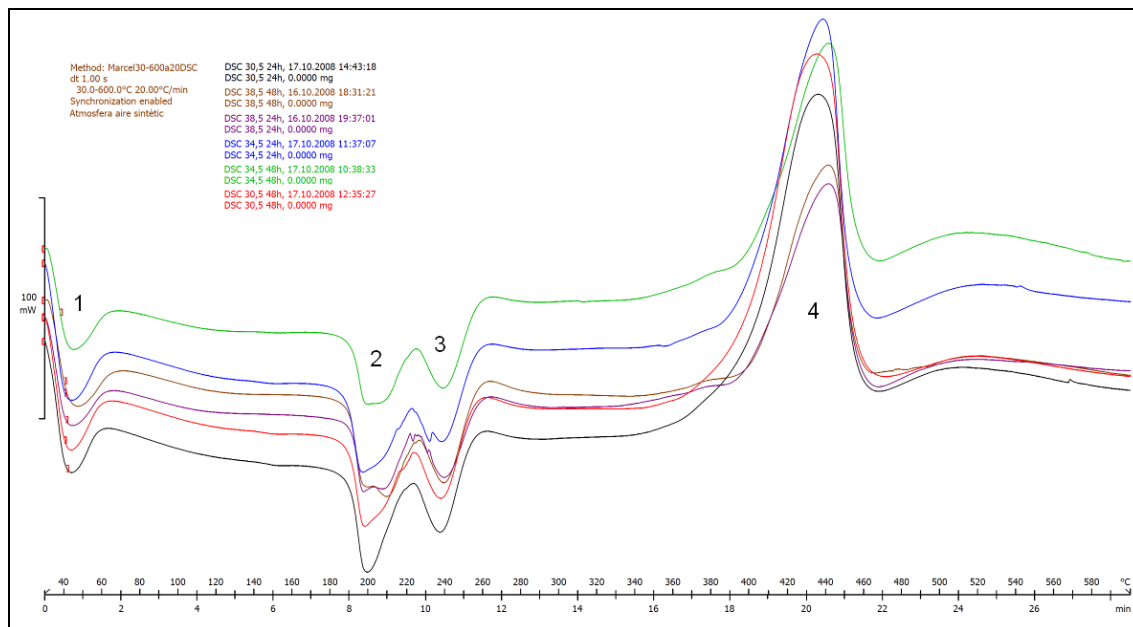


Fig. 34 Termogrames de les xocolates aportades per la UVIC

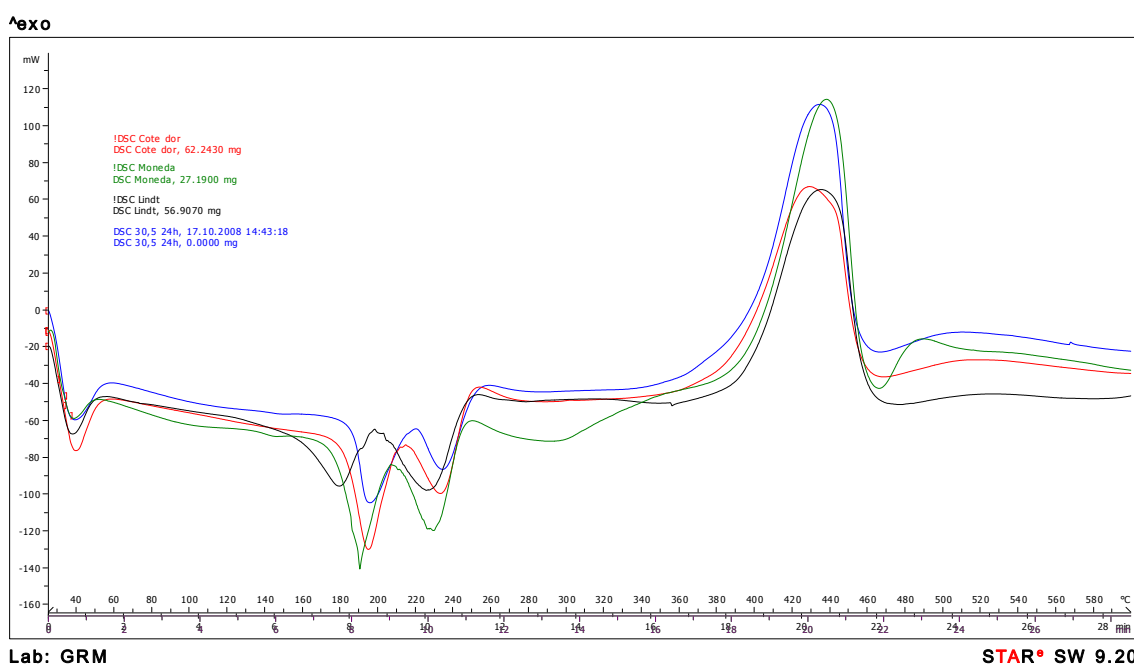


Fig. 35 Comparació d'una xocolata aportada per la UVIC amb les altres "comercials"

El primer pic (1), (Schenk, 2004), es correspon a la fusió (procés endotèrmic i sense canvi de massa associat) dels polimorfs, aquest procés s'analitzarà amb detall amb les mesures de DSC de baixa temperatura. El segon pic (2) endotèrmic molt intens entorn

dels 186 °C que es correspon a la fusió del sucre i que ens permetrà quantificar el contingut de sucre. Tal com es presenta més endavant, totes les xocolates estudiades porten una quantitat de sucre similar, tot i que el sucre de la xocolata Lindt fon abans, a (160 °C). Això és degut a que el tipus de sucre que porta aquesta xocolata és un altre, possiblement es tracta de maltosa.

El següent pic endotèrmic (3) es troba entorn dels 220°C i a partir de la comparació amb el termograma del sucre pur hem pogut determinar que es correspon a l'evaporació del sucre. Propers als 410°C trobem l'únic pic exotèrmic (4) important que correspon a la combustió de les proteïnes, greixos i d'altres components de la xocolata. Aquest pic (4) només es troba en les mostres escalfades amb aire (no apareix ni amb el sucre ni amb les xocolates quan han estat escalfades amb N₂). Aquest fet indica positivament que es produeix una piròlisi, tal com s'ha comentat amb anterioritat.

Una primera conclusió important que es pot extreure de les posicions d'aquests pics és la separació en temperatures entre la fusió del cacau i la seva descomposició, i la fusió i l'evaporació del sucre. Aquest fet implica que la xocolata es pot fondre fàcilment sense perill de que es degradi, sempre i quan no s'arribi a l'evaporació dels elements (mantenir les temperatures per sota de 220°C).

Una segona conclusió que es pot treure de la Fig. 35 és que totes les mostres proporcionades per la Universitat de Vic tenen un comportament similar, fet que és normal atès que els diferents tractaments descrits al capítol anterior no alteren ni la composició ni la estructura química i per tant no afecten a la posterior descomposició. En canvi si es comparen amb les xocolates comercials es pot observar com el comportament varia donat que la composició és diferent.

Cal comentar que la moneda de la xocolata porta algun additiu (tal com es demostra més endavant, veure capítol 5), perquè hi apareixen dos pics extrems que no s'han trobat en les altres xocolates. Aquest fet concordaria amb que la resta de les xocolates poden ser considerades de qualitat mentre que aquest tipus de producte va destinat a públic infantil o que es dona més prioritat al cost que a la qualitat.

5.1.2 Estudi del sucre

Si s'estudien les gràfiques DSC individualment, es poden treure les temperatures a on es produeixen els pics de fusió i evaporació. Això és a partir de determinar el punt d'inici del procés (onset). L'onset es determina a partir de traçar dues tangents a la corba en la zona on s'inicia la transformació, i el punt on es tallen és el que s'agafa. S'ha procedit amb tots els termogrames DSC de les diferents xocolates i s'han guardat els valors dels dos pics consecutius tal com es pot veure en la Fig. 37.

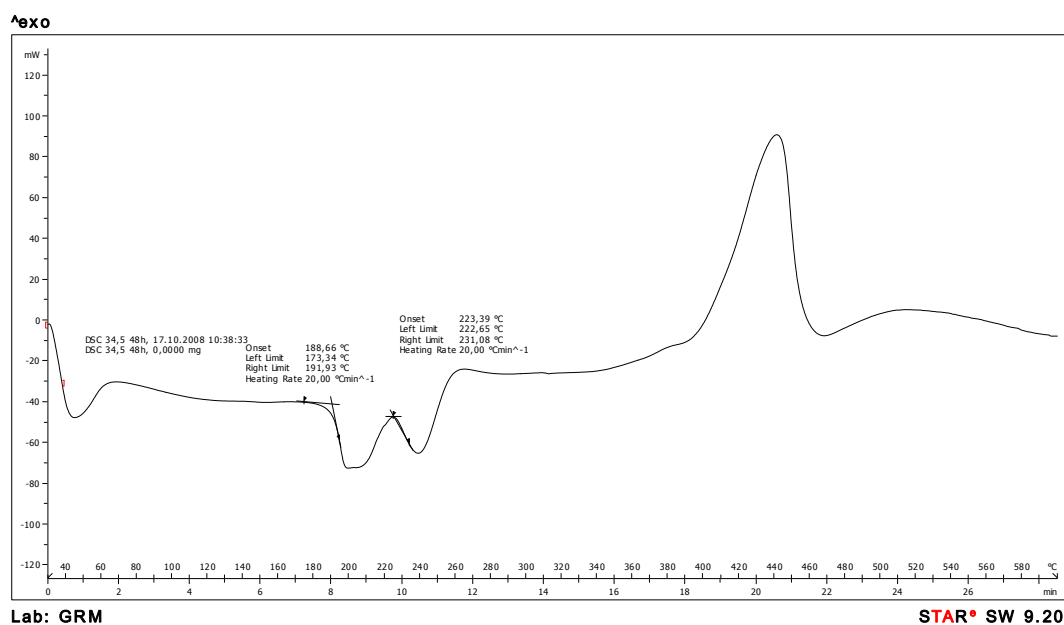


Fig. 36 Determinació de l'onset en el DSC de la xocolata 34,5 42h

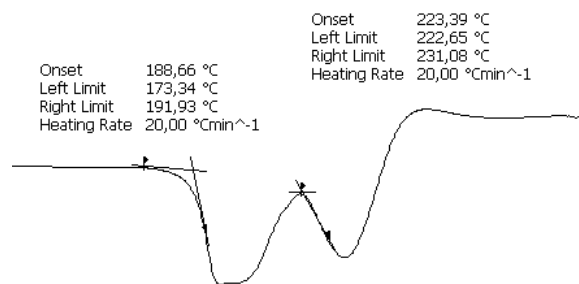


Fig. 37 Detall ampliat de l'aplicació de l'onset

Els resultats amb la tècnica del ONSET de les xocolates estudiades són els mostrats a la Taula 1.

Taula 1. Resultats experimentals obtinguts d'aplicar l'onset.

Xocolata	Temperatura primer pic (°C)	Temperatura segon pic (°C)
30,5 24h	186.97	221.01
30,5 42h	186.53	221.84
34,5 24h	185.73	221.09
34,5 42h	188.66	223.39
38,5 24h	188.27	223.71
38,5 42h	186.80	223.38
Côte d'or	182.54	216.19
Lindt	161.56	203.33
Moneda	179.97	214.51

Taula 2. Punts de fusió d'alguns sucres

Tipus Glúcid		Massa molecular	Fórmula Empírica	Punt Fusió [°C]
Monosacàrids	fructosa	180,16	$C_6H_{12}O_6$	103-5
	glucosa D ab	180,16	$C_6H_{12}O_6$	146 (150)
	glucosa D a	180,16	$C_6H_{12}O_6$	146
	glucosa D b	180,16	$C_6H_{12}O_6$	150
	glucosa. H2O D a	198,18	$C_6H_{12}O_7 \cdot H_2O$	86
	galactosa, D	180,16	$C_6H_{12}O_6$	170
	galactosa. Hidrat.	198,18	$C_6H_{12}O_7 \cdot n H_2O$	118-120
Disacàrids	sacarosa	342,3	$C_{12}H_{22}O_{11}$	185,6
	lactosa, a	342,3	$C_{12}H_{22}O_{11}$	222,8
	lactosa, b	342,3	$C_{12}H_{22}O_{11}$	253,0
	Lactosa.H2O, a	360,31	$C_{12}H_{22}O_{12} \cdot H_2O$	201-2
	maltosa, a	342,3	$C_{12}H_{22}O_{11}$	160-5

a- forma alfa b- forma beta

Font: Handbook of Chem &Phys, 1975

Si s'observa el primer pic DSC, que és endotèrmic i que a més no hi ha canvi de massa (per tant és una fusió) es pot observar com les temperatures de fusió s'aproximen molt al valor del punt de fusió de la sacarosa pura (185,6 °C). La excepció és la xocolata Lindt que conté maltosa (cal tenir en compte que el sucre es trobava barrejat amb els altres components i per tant que el punt de fusió canvia). Per tant sobretot s'ha trobat sacarosa.

El segon pic té canvi de massa i és endotèrmic, per tant es tracta de la evaporació del sucre.

Efectivament s'ha pogut verificar realitzant l'anàlisi dels sucres per separat com el primer pic correspon a la fusió (no hi ha canvi de massa) i el segon a l'evaporació (canvi de massa) tal com es pot veure a la Fig. 38.

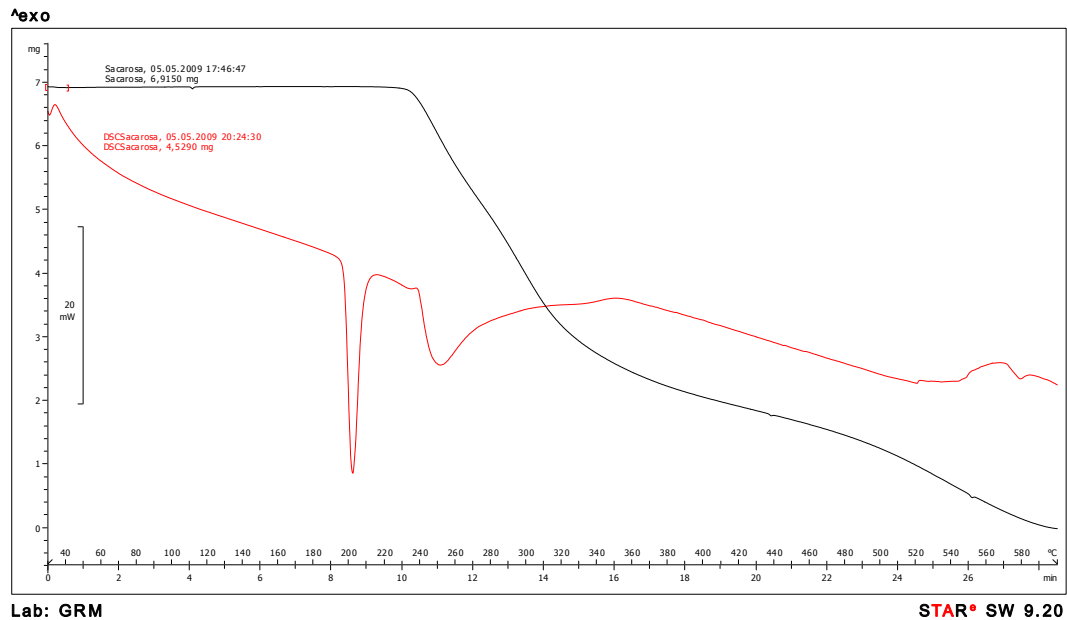


Fig. 38 Termogrames de la sacarosa

Per acabar de corroborar-ho es pot observar la Fig. 39 on s'aprecia que els pics que es tracten no existeixen en el cacau (línia blava) i si en la xocolata (línia vermella) i per tant es corresponen al sucre tal com ja s'ha pogut veure.

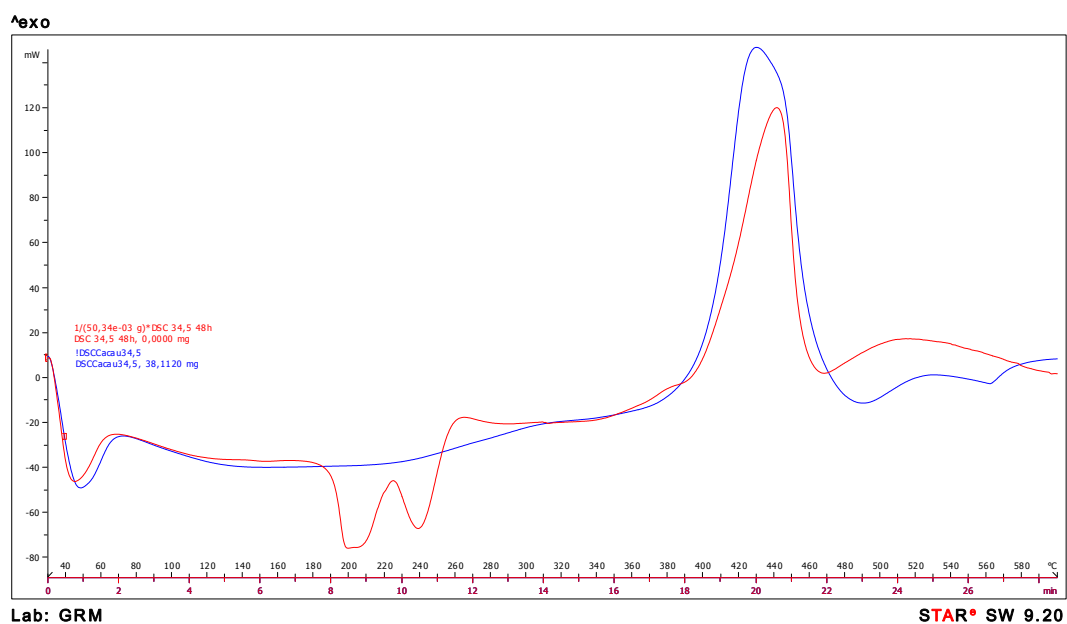


Fig. 39 DSC Cacau 34,5 (blau) i DSC xocolata 34,5 42h (vermell).

Cal tenir en compte, a més, que els anàlisis DSC no ofereixen una reproductibilitat exacte. El principal motiu és la no homogeneïtat de les mostres. El sucre no es troba barrejat uniformement en tota la xocolata. Les quantitats de mostres emprades a les anàlisis, de l'ordre de 10 mg, no són suficients com per eliminar l'efecte de la manca d'homogeneïtat (no es fa servir més massa, perquè llavors la mesura DSC es veu afectada). Aquest fet es pot observar en la Fig. 40 on s'ha repetit un anàlisi amb atmosfera de N_2 d'una mateixa xocolata. Cal tenir en compte que del senyal DSC interessen sobretot els pics (els canvis en la línia base estan associats a l'equipament i no a la mostra).



Fig. 40 Repetició anàlisi DSC xocolata 34,5 24h.

Per tant i com a conclusió de l'estudi del sucre sembla que totes les xocolates analitzades porten sacarosa, a excepció de la xocolata Lindt que sembla portar maltosa o bé alguna barreja de sucres. També pot tractar-se de fructosa: la fructosa s'obté de l'hidròlisi de la sacarosa, o bé directament de la mel. Si es tractés de xocolata amb llet, portaria també lactosa, però aquest sucre normalment no es veu perquè té el punt de fusió molt proper al de la sacarosa i es poden solapar els pics. A més a més, la identificació d'aquest pic permet determinar els sucres presents en les xocolates i quantificar-los a partir de les entalpies i massa, i això és el que es mostra tot seguit.

5.1.2.1 Quantificar el sucre de les xocolates.

Per quantificar el sucre primerament es necessita l'entalpia del mateix. Aquest valor s'ha extret de l'article: "DSC study of sucrose melting" (Beckett et al., 2006), i es concreta en 120 J/g. Cal indicar que tots els sucres presenten entalpies de fusió similars per tant, fins hi tot en el cas de que no es tracti de sacarosa, la quantificació de la composició de sucre serà aproximadament correcta.

Per tant i un cop identificats els pics del DSC s'ha procedit a quantificar el sucre per tenir aquest element clarament fixat. Cal tenir en compte que el sucre i el cacau són els dos principals components de la xocolata. Per fer-ho s'ha partit de l'entalpia de fusió del sucre trobada just al damunt d'aquestes línies. Donat que es tracta de l'entalpia de fusió, s'ha buscat l'àrea corresponent a la fusió del sucre. En la Fig. 41 es pot veure que l'àrea correspon a l'entalpia total de fusió en Joules (informació de color verd).

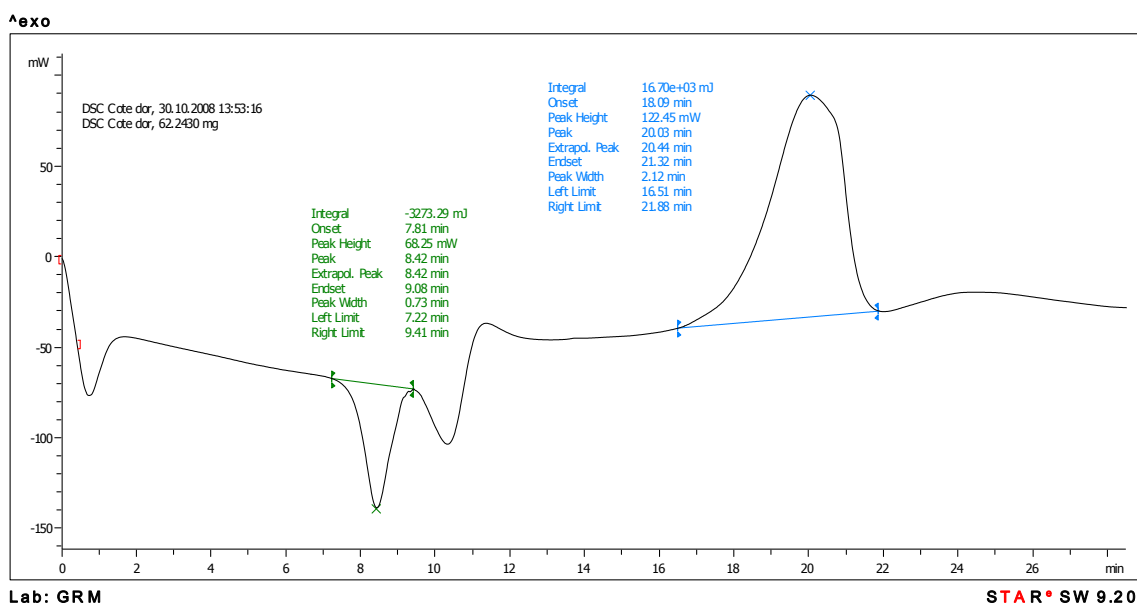


Fig. 41 Quantificació de l'àrea de fusió del sucre en la xocolata Côte d'or

S'han recollit tots els valors d'aquestes àrees en una taula, i el resultat es mostra en la Taula 3 (es poden veure totes les gràfiques a l'annex B). Un cop trobats aquests valors d'entalpia s'han dividit per la massa de cada mostra i finalment s'han tornat a dividir per l'entalpia del sucre.

Taula 3. Quantificació del sucre a partir de les entalpies

Entalpia Sucre [J/g]	Xocolata	Entalpia [J]	Massa [mg]	% Sucre
120	38,5 42h	2,36454	54,238	36,33
	38,5 24h	1,87262	43,781	35,64
	34,5 42h	1,80608	50,340	29,90
	34,5 24h	2,11399	56,213	31,34
	30,5 42h	2,15925	51,083	35,22
	30,5 24h	2,27526	49,823	38,06
	Lindt	2,24165	56,907	32,83
	Côte d'or	3,27329	62,243	43,82
	Moneda	1,25107	27,190	38,34

Tal com es pot comprovar pràcticament totes les xocolates es troben entre el 30 i el 40% de sucre i aquest resultat és molt coherent segons ens han confirmat des de la Universitat de Vic i també concorden plenament amb els obtinguts de l'article (Gloria, 2001). Per tant aquest mètode permet aconseguir un valor del percentatge de sucre que pot contenir una xocolata. Finalment, cal tenir present que aquesta tècnica només permet identificar el sucre que està cristal·litzat, i per tant ens dona una cota inferior del contingut en sucre atès que no s'ha quantificat el sucre amorf. De tota manera, les observacions de microscopia òptica i DRX indiquen que el sucre està majoritàriament en fase cristal·lina.

Per altra banda s'ha buscat un altre mètode de quantificació del sucre per intentar tenir una altra quota. Aquest mètode molt més directe, parteix de la comparació DSC-TG com la de la Fig. 42. En aquesta imatge es pot extreure que la major part de la pèrdua de massa es dona per processos poc energètics (es perd més massa en l'evaporació del sucre que no en la combustió dels components). També permet veure com la primera gran pèrdua de massa identificada en el TG es correspon a l'evaporació del sucre (tal com s'ha comentat amb anterioritat).

La forma directa de calcular el sucre és a partir de la diferència de masses inicials i final del termogrames TG, fixant uns valors de temperatura segons el pic DSC. Es pot realitzar aquesta resta directament doncs es veu clar que en aquesta zona bàsicament hi ha només l'evaporació del sucre.

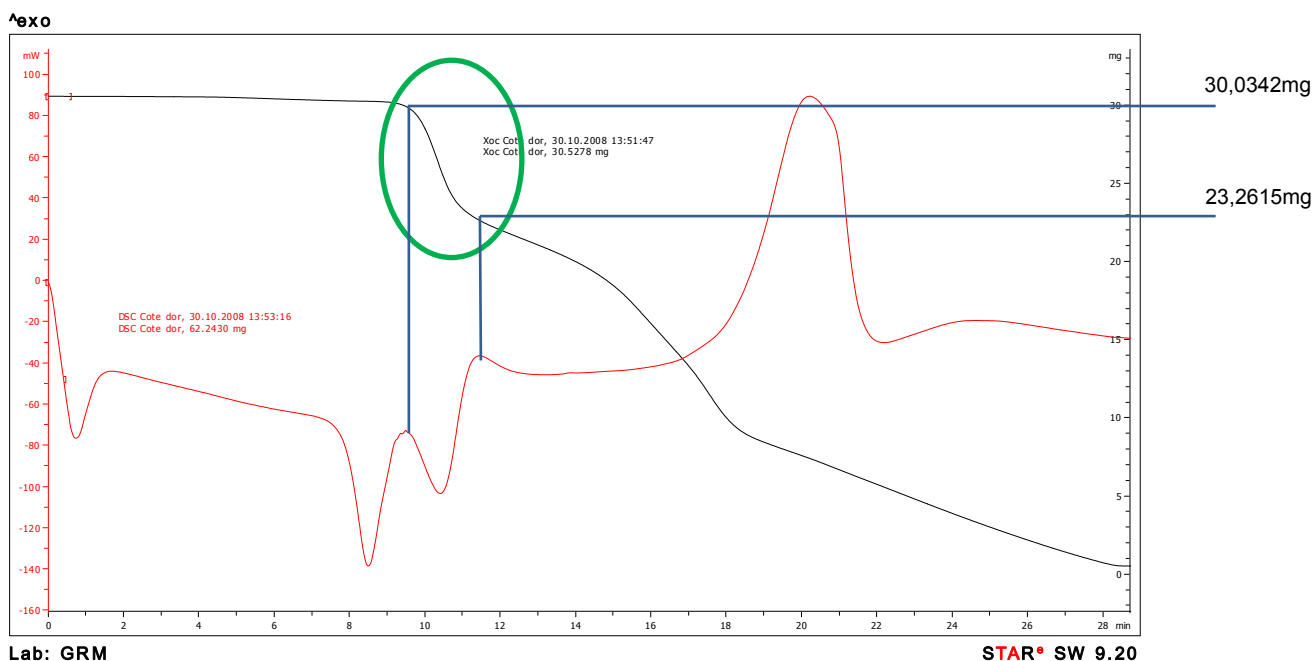


Fig. 42 Imatge de TG-DSC en una mateixa gràfica de la xocolata Côte d'or

Aquest experiment dona com a resultat els valors que es mostren a la Taula 4.

Taula 4. Quantificació del sucre a partir de les dades experimentals de les gràfiques TG

Xocolata	Massa inicial [mg]	Massa final [mg]	Massa sucre [mg]	% Sucre	% Sucre corregit
38,5 42h	37,0829	29,4374	7,6455	20,6173	34,3622
38,5 24h	36,4854	28,9288	7,5566	20,7113	34,5188
34,5 42h	26,4253	20,9657	5,4596	20,6605	34,4342
34,5 24h	23,8299	18,8121	5,0178	21,0567	35,0946
30,5 42h	32,1411	25,5194	6,6217	20,6020	34,3366
30,5 24h	32,6828	25,9729	6,7099	20,5304	34,2173
Lindt	31,4679	24,1517	7,3162	23,2497	38,7495
Côte dor	30,0342	23,2615	6,7727	22,5500	37,5833
Moneda	26,0285	20,1074	5,9211	22,7485	37,9142

Cal tenir en compte que no tot el sucre s'evapora en aquest primer procés observat en el TG i DSC. Si s'observa la Fig. 37 es pot estimar que el 60% del sucre s'evapora en aquest procés i aquest valor és el que s'utilitza per obtenir el valor de % de sucre corregit. Aquest fet és degut a que realment el que succeeix en la zona que s'estudia és un trencament d'enllaços i l'evaporació d'un component volàtil. És el mateix cas que es troba quan es fa sucre cremat, en que no tot el sucre desapareix, sinó que canvia l'estructura química i una part es volatilitza. Els resultats obtinguts amb aquesta tècnica són molt similars als trobats a partir de les entalpies, i segons les informacions

recopilades, aquests valors són correctes. Es dona el cas que, quan s'escalfen sucres reductors (tipus glucosa i similars) en presència d'aminoàcids es produeix la reacció d'Strecker originant-se productes volàtils amb aromes no desitjats (*off-odours*); per altra banda, també poden tenir lloc reaccions de Maillard responsables del procés de caramel·lització, les quals apareixen en els aliments sempre que coexisteixen sucres reductors i proteïnes, pèptids, aminoàcids o amines a altes temperatures i a baixes activitats d'aigua (Belitz, 1988). És per això que en escalfar les mostres de xocolata, part dels sucres poden interaccionar irreversiblement amb les proteïnes, produint-se un canvi en la seva estructura. Aquest comportament justifica que s'observin continguts de sucre inferiors als esperats en l'anàlisi per TG de les mostres de xocolata.

Vist que els resultats són acceptables, hom pensa que es podria actuar d'igual forma per tal de quantificar el cacau de les xocolates. A continuació es presenta la forma de quantificar el cacau que s'ha realitzat a partir d'aquests termogrames.

5.1.3 Quantificació del cacau

D'una forma similar a la realitzada amb la quantificació del sucre, es pot obtenir una cota màxima del % de cacau que porten cadascuna de les xocolates. Per a obtenir-la és necessari disposar del valor de l'entalpia de la piròlisi del cacau. Tot i que s'ha buscat el valor de l'entalpia en articles de la base de dades ISI network, no s'ha trobat cap referència i ha calgut obtenir-la experimentalment. El valor que s'ha obtingut com a entalpia del cacau és de 543,03 J/g (realitzant la mitjana de les entalpies coherents trobades de diversos cacaus purs).

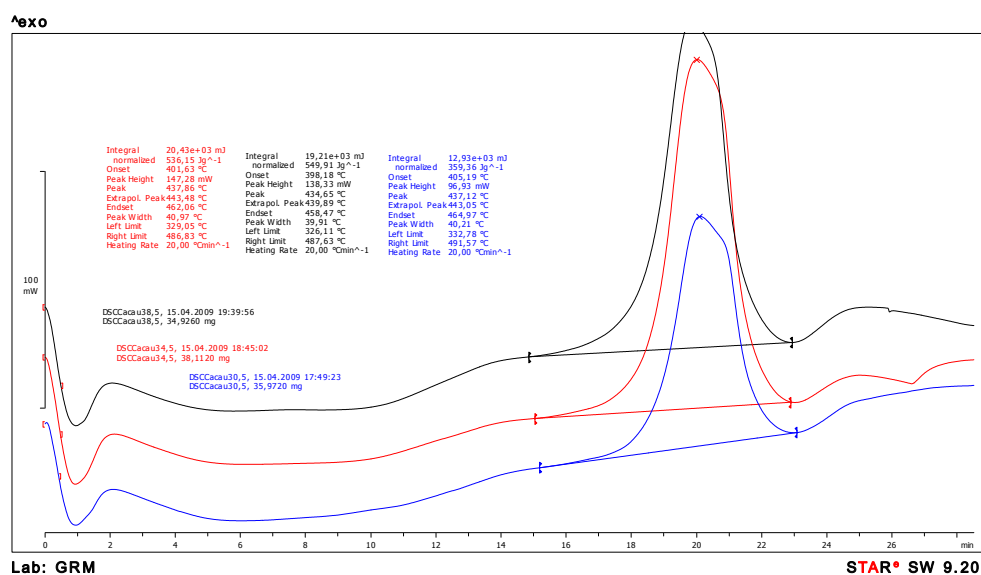


Fig. 43 Termogrames DSC dels cacaus

Els valors de les entalpies de les xocolates s'ha trobat a partir de l'energia i la massa de cadascun dels DSC822 realitzats d'elles. Es resumeixen els valors obtinguts en la Taula 5.

Taula 5. Valors d'energia i quantificació del cacau

Entalpia Cacau [J/g]	Xocolata	Entalpia [J]	Massa [mg]	% Cacau
543,03	38,5 42h	9,28134	54,238	31,51
	38,5 24h	9,48379	43,781	39,89
	34,5 42h	9,89301	50,340	36,19
	34,5 24h	14,22000	56,213	46,58
	30,5 42h	17,91000	51,083	64,56
	30,5 24h	16,07000	49,823	59,40
	Lindt	16,70000	56,907	54,04
	Côte dor	15,09000	62,243	44,65
	Moneda	8,65531	27,190	58,62

Tot i que típicament el contingut de cacau es de un 40%, es pot apreciar, que s'obtenen valors poc consistents. El primer que sobte és que les xocolates aportades per la UVIC varien molt en quant a percentatge de cacau, hi ha valors que en doblen d'altres. També és molt curiós veure com la xocolata de la moneda de Nadal és de les que més cacau conté. Tal com es veurà en l'apartat de DSC de baixa temperatura aquest fet pot ser explicat per la presència d'elements substitutius de cacau. Per tant i arribats en aquest punt, a partir del DSC822 es pot quantificar el sucre però no és viable per quantificar el cacau. La probable causa de que no funcioni aquesta

quantificació és per una banda la manca d'homogeneïtat de les mostres, i sobretot que en aquest pic es solapen diferents processos de descomposició. A més, no és pot establir amb claredat la temperatura a on tallar per quantificar la massa final. Per tots aquests fets no es repeteix l'experiència amb la quantificació del cacau a partir del TG restant massa inicial i final i es descarta aquesta tècnica per la quantificació del cacau.

5.2 Resultats dsc de baixa temperatura

L'estudi DRX permet obtenir resultats qualitatius (Loisel et al., 1998), però els diferents polimorfs són difícilment quantificables tal com es veure en el següent capítol. Partint de l'estudi dels polimorfs de la mantega de cacau (Fessas et al., 2005, Nameeta, 2006), es pot realitzar un anàlisi quantitatiu i parametritzar els diferents polimorfs a partir de la mesura de fusió de la mantega amb el DSC de baixa temperatura.

5.2.1 Obtenció de les dades

Per tal d'aconseguir una major estabilitat tèrmica, el mètode comença amb una isoterma de 5 min a 15 °C, seguidament la mostra s'escalfa fins a 50°C a una velocitat de 2°C/min i finalment la mostra es refreda ràpidament fins 15°C. Pel que fa les condicions d'atmosfera del forn, es fa passar un cabal constant de 40 ml/min de N2 d'alta puresa, de tota manera s'ha observat que els resultats no es veuen alterats quan es fa passar aire sintètic (tal i com era d'esperar atès que el senyal observat està associat a un procés de fusió). A la Fig. 43 s'ha marcat la zona d'interès del termograma que correspon a l'escalfament on té lloc el procés de fusió de la mantega.

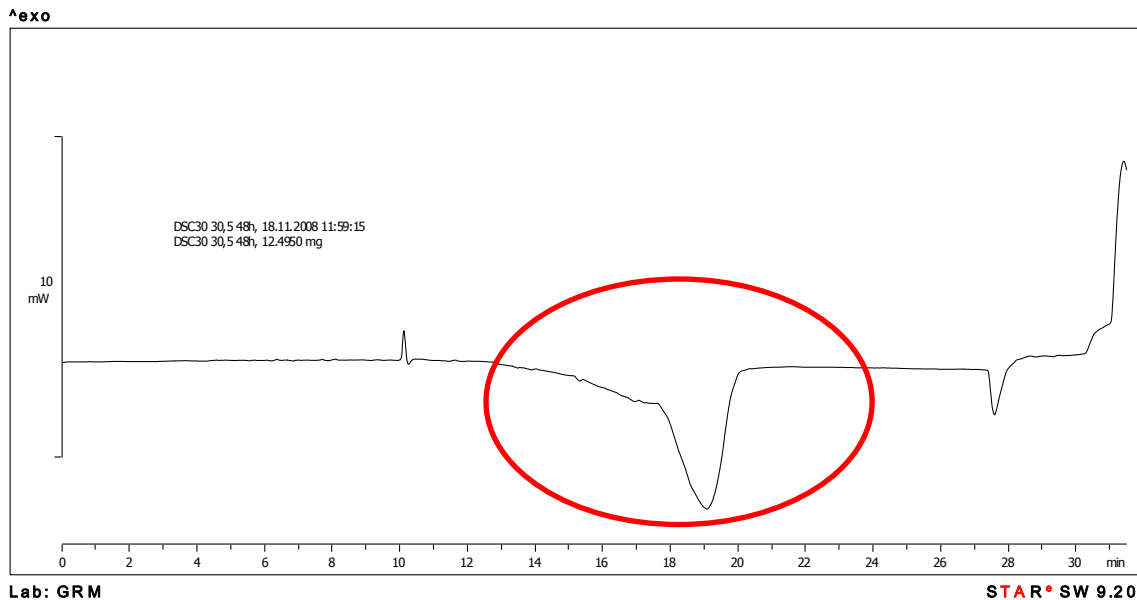


Fig. 44 Zona d'interès de la gràfica DSC obtinguda en l'anàlisi de xocolata

Per a poder actuar, el primer que cal és obtenir aquesta zona interessant. Aquests tractaments es realitzen amb l'aplicació Star Software, i consisteixen amb extreure aquesta zona, treure la línia base i canviar el signe de l'entalpia per poder-hi treballar més còmodament. Tot seguit ja es poden tractar les dades amb el programa OriginPro.

El que es tracta d'aconseguir és de desconvolucionar els diferents pics de fusió associats als diferents polimorfs de la xocolata, i que en el termograma apareixen superposats. Per fer-ho, s'han aproximat els pics de fusió a corbes gaussianes per tal de facilitar l'anàlisi matemàtica (Fessas et al., 2005). Inicialment s'opta per ajustar les gràfiques amb 3 corbes, la raó és que, com veurem més endavant, donades les condicions d'emmagatzematge (temperatures superiors als 20°C) és impossible que apareguin els polimorfs de baix punt de fusió. La primera desconvolució ajustant 3 pics i ajustant les corbes amb 60 punts amb gaussianes donen com a resultat el que es pot veure a la Fig. 45, on es pot veure en color verd les tres corbes gaussianes associades als diferents polimorfs (IV, V i VI) i en vermell la suma de les tres. L'ajust respecte la gràfica experimental (punts negres) és bo.

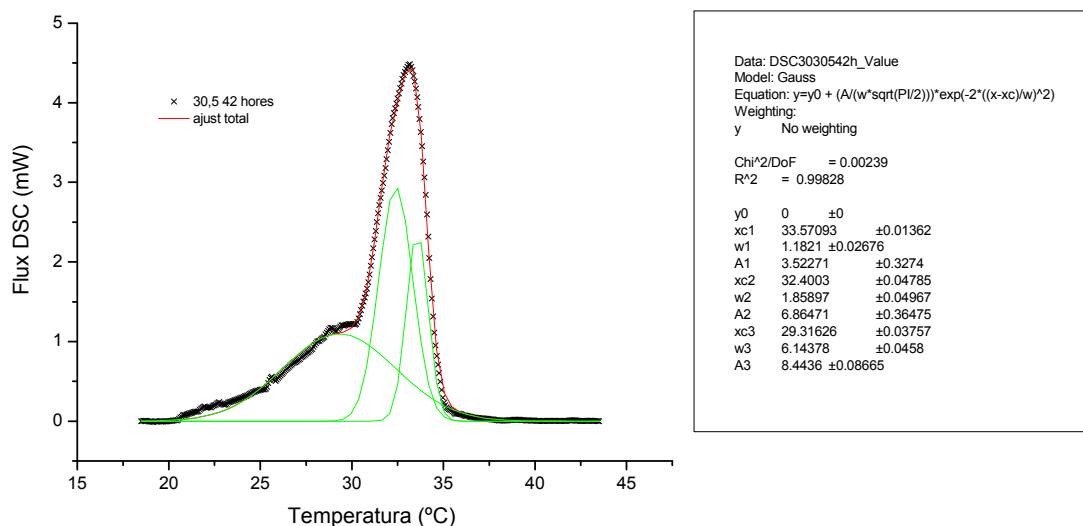


Fig. 45 Primera desconvolució amb 3 corbes i 60 punts en la mostra de xocolata 30,5 42h.

Tot seguit es pot ajustar amb més precisió si s'augmenten el nombre de punts de traça de la gràfica a 1000, tal com es pot veure a la Fig. 46,

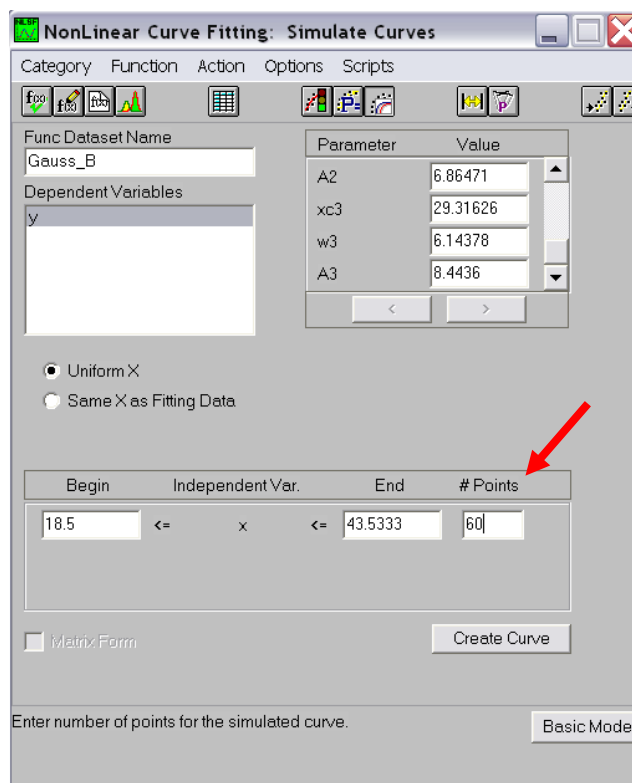


Fig. 46 Definició de 1000 punts per ajustar millor les corbes

Un cop ajustat de nou s'obté el resultat final, més ajustat i amb les corbes gaussianes suavitzades (Fig. 47).

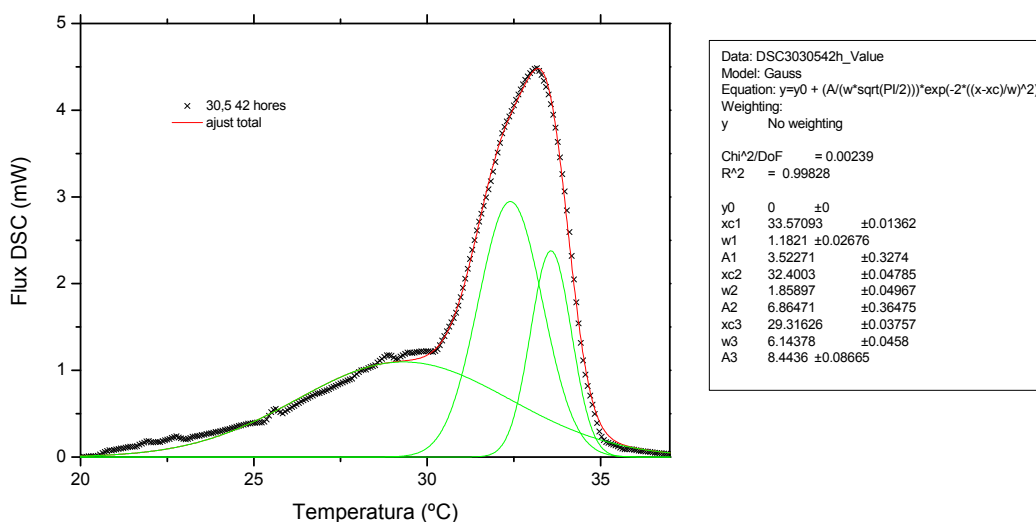


Fig. 47 Ajust de la desconvolució amb 1000 punts en la mostra de xocolata 30,5 42h.

Tot i que inicialment s'ajustaven les gràfiques a partir de tres corbes, s'ha observat que es podien ajustar més finament amb quatre, el quart pic correspon a additius de baix

punt de fusió per tal d'abaratir el cost de la xocolata. Tot seguit es mostren les Fig. 48 i Fig. 49 on es pot observar que l'ajust amb quatre pics és millor que amb tres. En aquest cas s'ha triat la xocolata de les monedes de Nadal perquè de totes les analitzades és la que conté més additius,

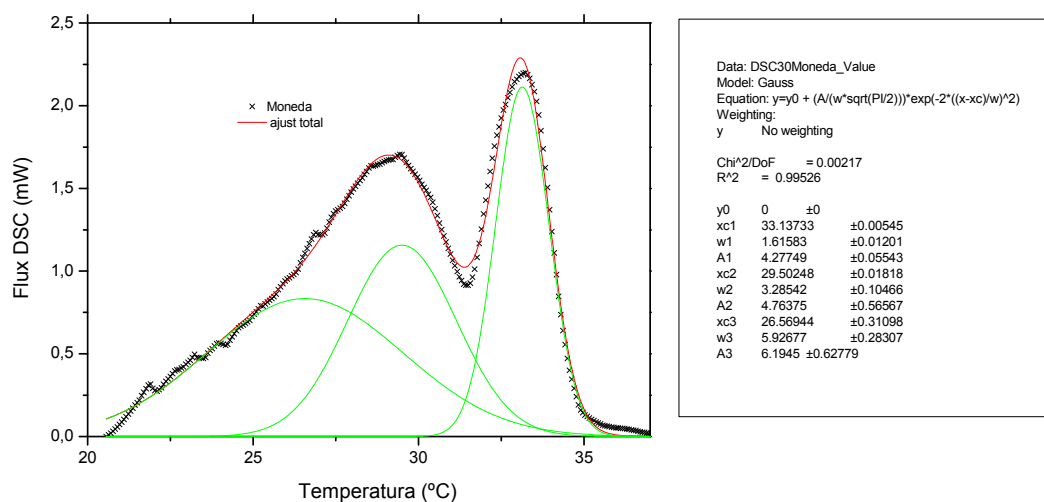


Fig. 48 Ajust amb tres corbes de la xocolata de la moneda.

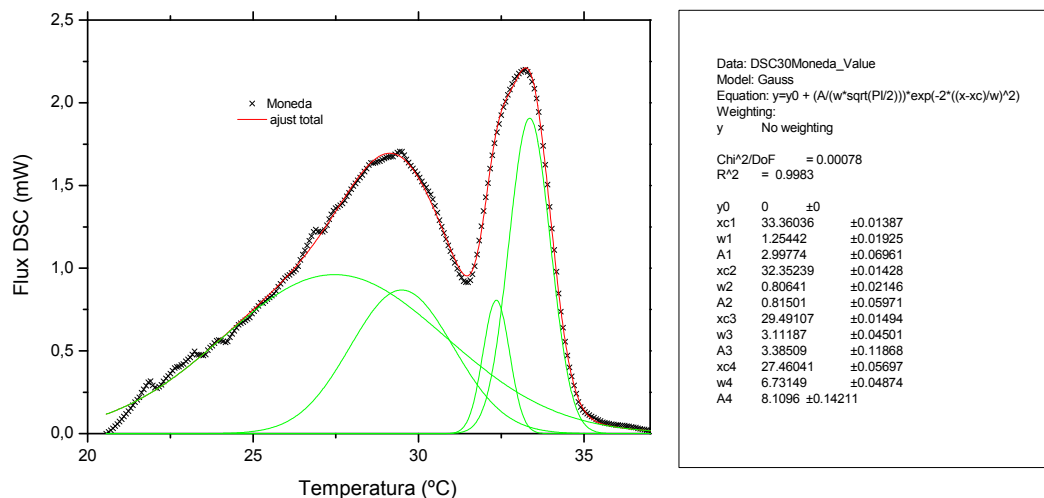


Fig. 49 Ajust amb quatre corbes de la xocolata de la moneda.

També s'han realitzat aquestes desconvolucions amb els cacaos. Els resultats mostren que després del torrat, majoritàriament es troba el polimorf VI (temperatura més alta (zona del punt 36,47°C). Posteriorment amb el temperat es generen els altres polimorfs. També es troba un punt al voltant dels 39 °C que no apareix en cap xocolata

i sí en tots els cacaos (veure Annex A). Aquest pic indica que segurament hi ha algun element que al fondre no torna a cristal·litzar i per això no es veu en cap xocolata.

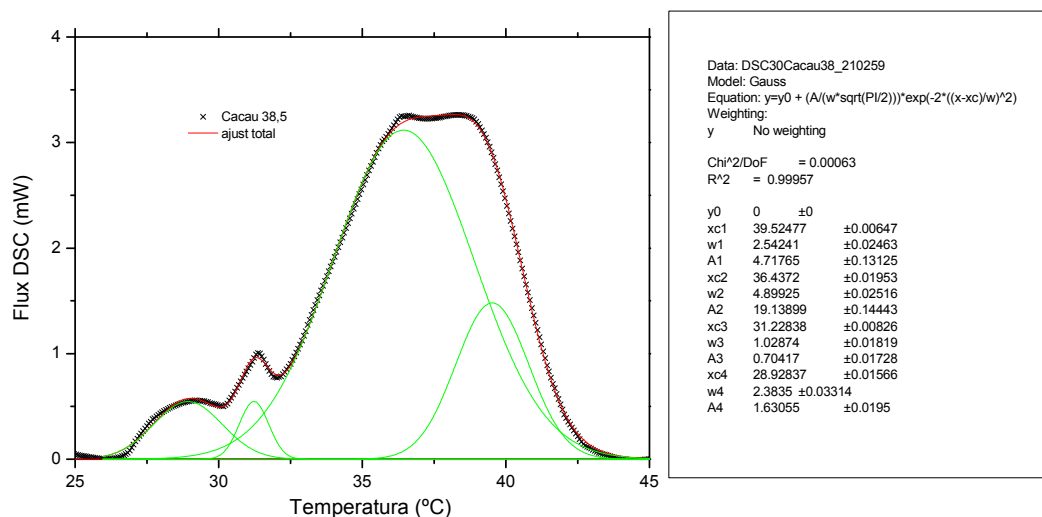


Fig. 50 Desconvolució cacao 38,5, corresponent a temps màxim de torrat

5.2.2 Tractament de les dades

Els resultats obtinguts són consistents tal com ho demostra el fet que les temperatures a les que apareixen aquests pics són molt properes a les trobades a la bibliografia (Fessas et al., 2005) i semblants entre si. Primerament es presenten els valors extrets de l'article.

Taula 6. Valors d'entalpia i temperatura de fusió dels diferents polimorfs dels triglicèrids presents segons Fessas, 2005.

	Entalpia de fusió [J/g]	T ^a fus. °C
III	112,47	26±0,5
IV	117,57	29±0,5
V	136,73	31,3±0,5
VI	148,02	36±1,5

I tot seguit els valors obtinguts de les temperatures experimentalment (es poden veure les gràfiques a l'annex A).

Taula 7. Valors de temperatures experimentals extrets de cada corba desconvolucionada, que permeten assignar els polimorfs predominants en les mantegues de les mostres de xocolata analitzades.

Xocolata	Temperatura experimental °C			
	VI	V	IV	III
38,5 42h	33,74	32,66	30,84	25,31
38,5 24h	error experimental			
34,5 42h	33,57	32,70	31,25	26,62
34,5 24h	33,66	32,41	29,43	26,69
30,5 42h	33,59	32,42	29,61	28,12
30,5 24h	33,80	32,97	31,56	28,22
Lindt	31,87	30,72	26,87	23,61
Côte d'or	33,37	32,03	28,37	23,61
Moneda	33,36	32,35	29,49	27,46

Considerant que en l'article del que s'ha partit per realitzar l'estudi es parla de l'emmagatzematge de les mostres a 10°C, i cal tenir en compte que durant el procés experimental les condicions han estat aproximadament 20°C. A aquestes temperatures, els polimorfs evolucionen cap a les fases superiors i per tant no té sentit que el polimorf III s'hagi mantingut. Si que podria ser que n'existissin traces, però no seran valors importants per ser quantificats.

La Fig. 51 mostra l'evolució de les masses dels polimorfs IV (rombes), V (cercles) i VI (quadrats) a diferents temperatures de conservació. És interessant veure com amb poc més de 3 dies i a només una temperatura de 23 graus de conservació, provoca la pràctica desaparició del polimorf IV evolucionant cap a V. Per tant és molt difícil que es trobin els polimorf III i IV en les xocolates tractades doncs s'han conservat molt de temps en condicions de temperatura ambient. Com veurem a l'apartat de difracció, aquest fet bé confirmat doncs els polimorfs III i IV tenen uns pics molt característics i no s'han pogut observar en cap de les mostres treballades.

A més a més, aquestes condicions de conservació poc adequades provoquen l'esblanqueïment de la xocolata (Walter, 2001). Aquest fenomen conegut com a "fat bloom" i pel que no existeix terme català per fer-ne referència, ocasiona una patina gris blanquinosa sobre la superfície deguda a la migració de triglicèrids alliberats durant la transició de fase del polimorf V al VI (Beckett, 1999). Aquesta alteració provoca també un empobriment de les qualitats organolèptiques. Per tant, resulta especialment interessant conservar el producte en unes condicions correctes per evitar aquests dos

efectes perjudicials. Aquestes condicions òptimes són: lloc amb poca llum, amb una temperatura d'uns 15°C i una humitat d'aproximadament el 60%.

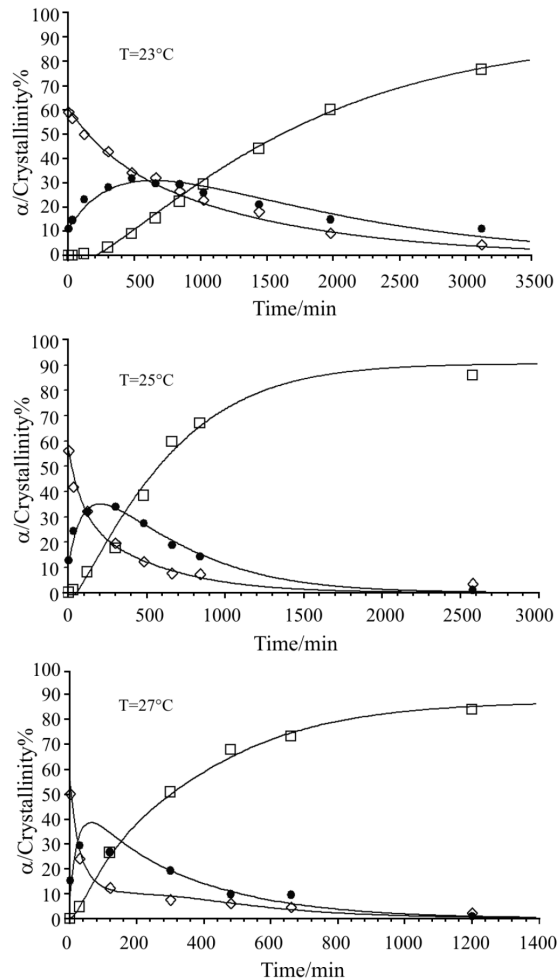


Fig. 51 Evolució dels percentatges massics dels polimorfs a diferents temperatures (Fessas, 2005)

A la Taula 8 s'indiquen els valors de les àrees corresponents a la fusió de cadascun dels polimorfs. S'ha realitzat la conversió de l'àrea en Joules amb el factor següent (els experiments s'han realitzat a una velocitat d'escalfament de 2°C per minut, i un mW són 10^{-3} J/s):

$$10^{-3} \frac{\text{J} \cdot ^{\circ}\text{C}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ min}}{2^{\circ}\text{C}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 0,03 \text{ J}$$

Taula 8. DSC. Àrees de cada polimorf per a cada tipus de xocolata

Xocolata	Massa [mg]	Àrea [mW*°C]				Àrea [Joules]			
		VI	V	IV	III	VI	V	IV	III
38,5 42h	13,019	4,03399	6,73562	7,13218	1,08358	0,1210197	0,2020686	0,2139654	0,0325074
38,5 24h	11,341	error experimental				error experimental			
34,5 42h	12,366	2,32983	5,27684	6,82835	1,80864	0,0698949	0,1583052	0,2048505	0,0542592
34,5 24h	12,175	3,99215	7,33951	2,53507	2,41093	0,1197645	0,2201853	0,0760521	0,0723279
30,5 42h	12,495	3,64300	7,48891	2,56913	5,27775	0,10929	0,2246673	0,0770739	0,1583325
30,5 24h	12,218	2,54254	5,54623	5,09432	5,58427	0,0762762	0,1663869	0,1528296	0,1675281
Lindt	14,750	1,55141	8,30650	4,23991	2,46936	0,0465423	0,249195	0,1271973	0,0740808
Côte d'or	15,548	4,20858	9,96270	5,67220	1,57065	0,1262574	0,298881	0,170166	0,0471195
Moneda	10,504	2,99770	0,81500	3,38500	8,10960	0,089931	0,02445	0,10155	0,243288

Finalment cal dividir cada valor d'àrea entre la seva entalpia i així s'obtenen els mil·ligrams de fase cristallina de cada polimorf. Amb aquests valors i la massa es poden trobar els valors en tant per cent que es presenten en la Taula 9.

Taula 9. Massa i percentatge de fase cristal·lina de cada polimorf per cada xocolata

Xocolata	mg de fase cristal·lina				% Fase cristal·lina			
	VI	V	IV	III	VI	V	IV	III
38,5 42h	0,81759	1,47787	1,81990	0,28903	6,27998	11,35161	13,97878	2,22008
38,5 24h	error experimental				error experimental			
34,5 42h	0,47220	1,15779	1,74237	0,48243	3,81853	9,36272	14,09001	3,90128
34,5 24h	0,80911	1,61037	0,64687	0,64309	6,64567	13,22682	5,31307	5,28202
30,5 42h	0,73835	1,64315	0,65556	1,40778	5,90913	13,15043	5,24656	11,26671
30,5 24h	0,51531	1,21690	1,29990	1,48954	4,21763	9,95990	10,63925	12,19132
Lindt	0,31443	1,82253	1,08189	0,65867	2,13175	12,35616	7,33482	4,46557
Côte d'or	0,85298	2,18592	1,44736	0,41895	5,48608	14,05918	9,30897	2,69457
Moneda	0,60756	0,17882	0,86374	2,16314	5,78408	1,70240	8,22297	20,59346

Tot seguit es mostren els percentatges de fase cristallina obtinguts, segons si es tenen en compte els polimorfs VI i V (els únics que poden existir segons la Fig. 51 donades les condicions d'emmagatzematge), o bé es sumen tots els polimorfs trobats.

Taula 10. Percentatges de polimorf V i VI en les diverses xocolates.

% Total de fase cristallina		
Xocolata	Tots els polimorfs	Només V i VI
38,5 42h	33,83045	17,63159
38,5 24h	error experimental	
34,5 42h	31,17254	13,18125
34,5 24h	30,46759	19,87249
30,5 42h	35,57283	19,05956
30,5 24h	37,00810	14,17754
Lindt	26,28829	14,48790
Côte d'or	31,54880	19,54526
Moneda	36,30290	7,48648

Segons la UVic, es troba un total d'un 20% de mantega de cacau cristal·litzada en la xocolata, i aquests valors concorden amb els que es poden veure en l'última columna de la Taula 10. Així doncs els resultats obtinguts confirmen que la metodologia és vàlida i que els polimorfs III i IV no han de ser comptabilitzats. Per altra banda les xocolates amb domini de polimorf V són més preuades que les que contenen el VI, doncs el punt de fusió és més baix i per tant fonen abans a la boca. Aquest fet, les converteix en xocolates més agradables al gust (Afoakwa et al., 2008). D'acord amb els resultats obtinguts es confirma que la calorimetria és una tècnica molt útil que permet la caracterització de les xocolates atès que permet quantificar la quantitat de polimorf V.

També mostra com les xocolates Lindt i Côte d'or poden ser considerades de qualitat doncs els resultats són plenament comparables amb els de les aportades per la Universitat de Vic. Tot al contrari, la xocolata utilitzada en les xocolatines típiques de Nadal mostra un contingut de polimorf VI similar a la resta, però un contingut de polimorf V molt baix. L'explicació d'aquest fet la pot donar el pic que correspondria al polimorf IV, situat a 29,49°C. Aquest pic molt gran, no es correspon a cap polimorf sinó que segurament és oli de coco (Kerti, 2001) o pólvores de garrofi (UVIC), que fon a una temperatura molt propera a la de la xocolata i que es fa servir com a succedani en xocolates de poca qualitat com es tracta en aquest cas. Per tant amb la tècnica del DSC30 es poden arribar a detectar substàncies "estranyes" (productes més econòmics i amb un punt de fusió molt similar) emprades com a adulteracions en la xocolata.

5.3 Resultats difracció de raigs x

Tal i com ja s'ha comentat, un dels paràmetres més importants a l'hora d'analitzar la qualitat de la xocolata és la seva estructura cristal·lina. Aquest anàlisi es farà combinant dues tècniques: difracció de raigs X i anàlisi mitjançant DSC de la fusió dels cristalls.

Per tal d'identificar els pics característics dels diferents polimorfs s'han comparat els espectres obtinguts a partir de les mostres de cacau amb resultats recentment publicats (Smith, 2003, Schenk, 2004). De l'anàlisi dels espectres de difracció s'han identificat un conjunt de pics que seran els de referència per tal d'identificar i quantificar la presència dels polimorfs V i VI, que de fet són els més importants a l'hora d'establir la qualitat de les xocolates. Els espectres de referència dels 6 polimorfs de la xocolata són els que es poden veure a la Fig. 52. Les estructures cristal·lines dels polimorfs V i VI són semblants, el que dona com a resultat dos espectres molt similars i això dificulta, en gran mesura, la identificació, anàlisi i sobretot la quantificació (més endavant veurem que la presència del sucre encara ho fa més difícil). Per aquest motiu l'anàlisi mitjançant DRX és força limitat i és molt interessant la combinació amb l'anàlisi DSC.

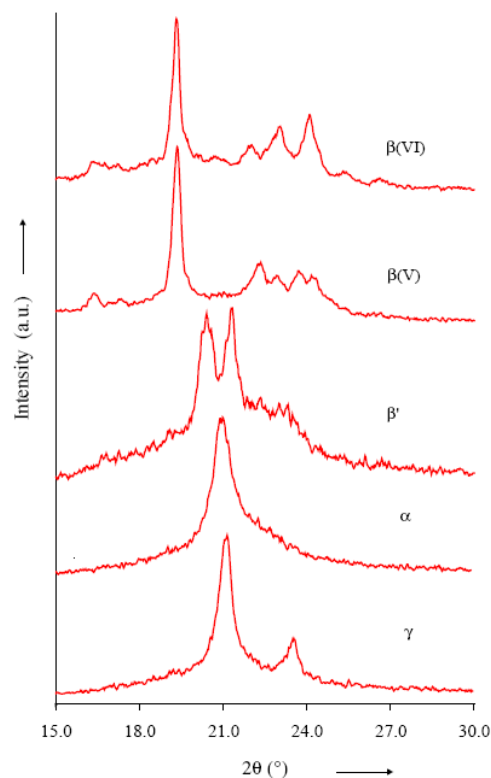


Fig. 52 Imatge patró dels polimorfs de l'estudi per DRX (Schenk, 2004)

Així es pot observar com el cacau torrat a 34,5 conté els pics característics de la fase $\beta(V)$ mentre que els cacaos 38,5 i 30,5 si bé contenen traces de fase $\beta(V)$ són difícilment quantificables i s'imposen clarament les fases $\beta(VI)$. Pel que fa a les altres fases dels diferents polimorfs, no s'han observat, tal com s'ha comentat en l'anterior capítol. Per tant el cacau torrat a temperatura màxima durant 34,5 minuts és l'òptim, tal com ha confirmat la UVIC; les altres condicions s'han realitzat per comprovar l'efecte d'un excés o un defecte en el temps de torrat sobre la qualitat de la xocolata final, ja sigui en els aromes que es desenvolupen o en la microestructura dels polimorfs finals. Realment el temps de torrat de 30,5 minuts no dona temps a formar correctament les aromes, mentre que el temps 38,5 minuts resulta un temps excessiu i dona aromes similars al cafè.

Cal comentar que si bé en la bibliografia es donaven aquestes gràfiques, no es disposava dels valors exactes de les posicions dels pics. Aquests s'han extret directament de les gràfiques i val a dir que els resultats són molt aproximats als obtinguts experimentalment. A més cal tenir en compte que la qualitat de la imatge era baixa i les traces de les línies bastant gruixudes i per tant era difícil obtenir un valor precís, a més, com es veurà més endavant, la resolució necessària per fer una identificació correcta es de l'ordre de 0.1° . Per tant, es molt important determinar amb molta precisió la posició dels pics.

La concordança entre els valors extrapolats de la figura de l'article i els mesurats és bona, amb discrepàncies en alguns casos de l'ordre del primer decimal tal com es pot comprovar en la Taula 11.

Taula 11. Comparació de les dades experimentals i les de la bibliografia de la posició dels pics dels polimorfs en mostres de cacaos analitzats per DRX.

Pic extret manualment (V)	Pic experimental (V)	Pic extret manualment (VI)	Pic experimental (VI)
19,33	19,373	19,33	19,355
22,33	22,293	21,95	21,995
22,96	22,973	23,04	22,995
23,68	23,693	24	24,015
24,13	24,233		

Aquests resultats han permès donar més validesa a l'article (Schenk, 2004) front a la tesis (Smith, 2003) i s'han agafat com a referència per tot l'estudi realitzat posteriorment. Val a dir que Schenk i col·laboradors varen realitzar les mesures al sincrotró de Grenoble, per tant, la qualitat i precisió dels difractogrames és molt superior als de la tesis de Smith.

Per tant, s'ha comprovat que aquests patrons de polimorf s'ajusten realment als que s'obtenen en els cacaos que s'han estudiat tal com es veu a la Fig. 53.

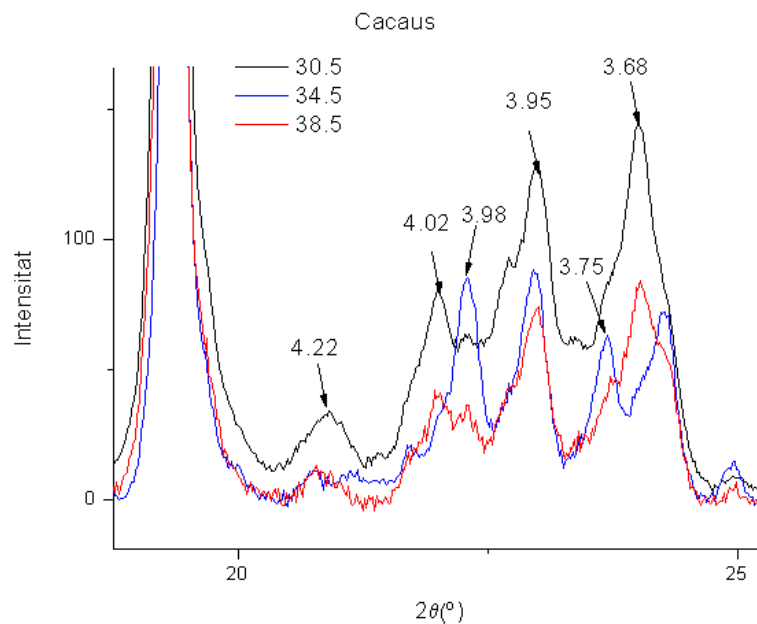


Fig. 53 Difractogrames dels cacaos analitzats corresponents a diferents temps de torrat.

En els resultats obtinguts no s'observen les fases β' , α i γ (polimorfs IV, III i II respectivament). Això era previsible, atès que després del torrat no es fa cap tractament tèrmic per tal d'afavorir la formació dels diferents polimorfs; simplement es refreden ràpidament els nibs per tal d'evitar una oxidació si estan en contacte amb l'aire. De fet, és a la darrera etapa, el temperat de la xocolata, on es fa el tractament tèrmic de refredament controlat i progressiu, que té com a objectiu la formació de l'estructura de cristal·lina òptima.

La presència del sucre ha estat un element que ha acabat d'afegir un grau més de dificultat en l'anàlisi DRX (Palmer et al., 1956). El sucre és majoritàriament cristal·lí (si bé es pot presentar amorf en presència d'humitat) i bona part del seu espectre queda solapat amb el de la mantega de cacau. Així, mentre que amb els cacaos els pics apareixen de forma clara, amb la xocolata al portar aproximadament un 50% de sucre

afegit succeeix aquest solapament. Per tant primer analitzarem el sucre i els cacaos per separat, per poder interpretar després les xocolates. Un cop es té clara l'estructura dels cacaos es superposen els espectres del sucre i de la xocolata i s'obté quelcom al que es pot observar a la Fig. 54.

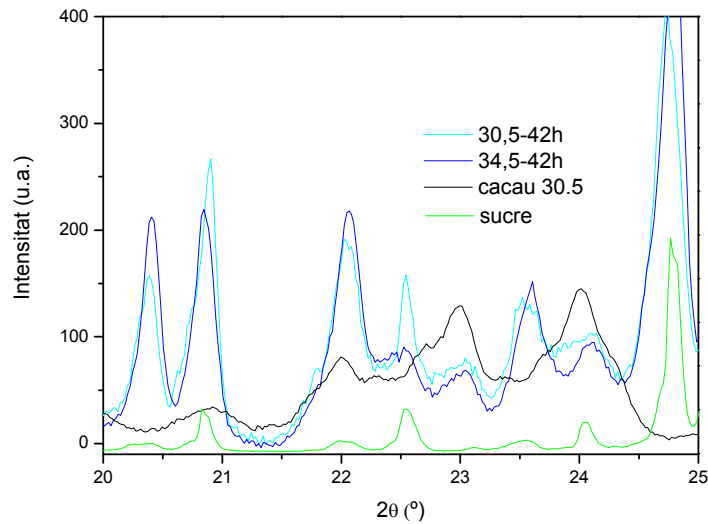


Fig. 54 Difractograms de sucre, cacao i xocolata varis superposats

Si la posició de la mostra no coincideix amb el pla focal, els pics de difracció es desplacen i és molt complex minimitzar aquest error. No obstant, és fàcil de corregir amb una referència atès que l'error és un desplaçament constant (veure Fig. 55).

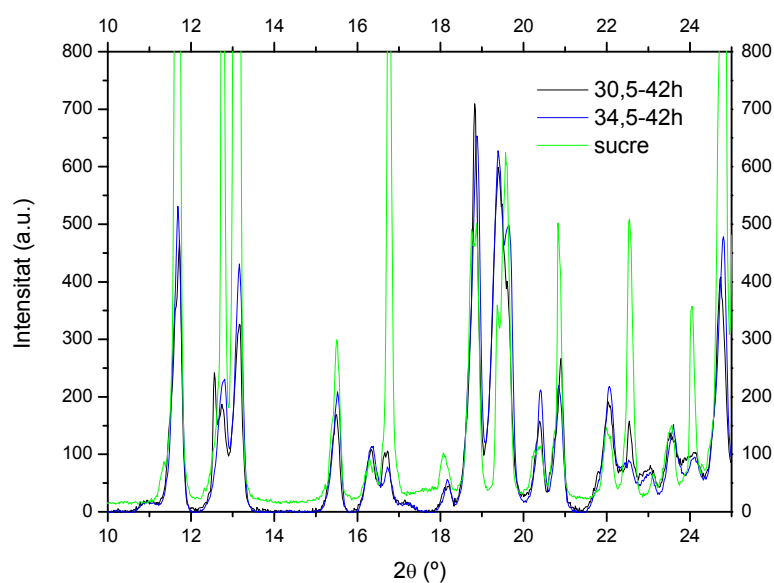


Fig. 55 Desplaçament dels pics del sucre en el difractograms de sucre i xocolata

Per fer la correcció s'ha partit dels pics del sucre del que es disposava el seu espectre a partir d'una base de dades. Aquesta correcció no s'ha trobat en cap element bibliogràfic sinó que ha estat desenvolupada en aquest projecte doncs ha resultat ser la més eficaç (fàcil i precisa). A més es pot establir un protocol per a corregir de forma sistemàtica els espectres. A continuació es mostren les passes seguides i els programes utilitzats en la correcció dels difractogrames.

5.3.1 Tractament previ de les dades

Bona part de la tasca ha estat realitzada amb el programa EVA:

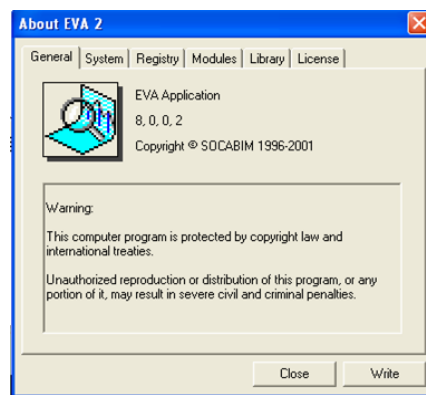


Fig. 56 Aplicació EVA 8.0.0.2

Tot seguit es detalla la metodologia seguida:

- 1) Eliminació de la part amorfa (background) que no ens interessa i que té la forma d'una banda ampla.

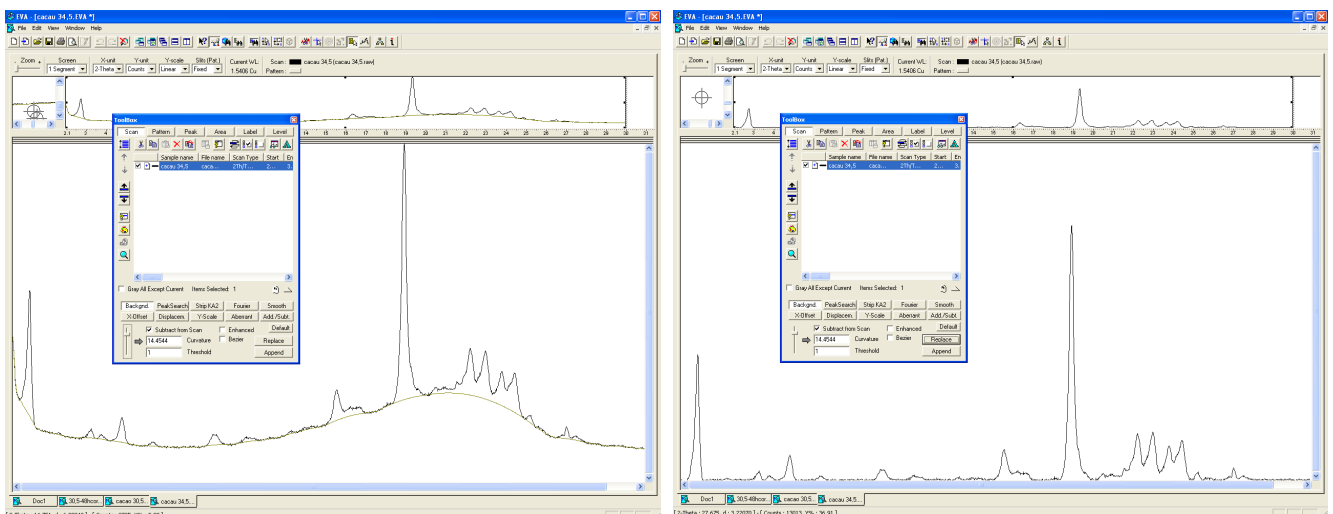


Fig. 57 Resultat d'eliminar la part amorfa en la mostra de cacau 34,5

- 2) Elecció del sucre que pertoca amb el producte (en aquest cas es tracta de sacarosa, concretament és el 24-1977 extret de la base de dades JCP2.2CA)
- 3) Afegir l'espectre del sucre que ens servirà de referència.

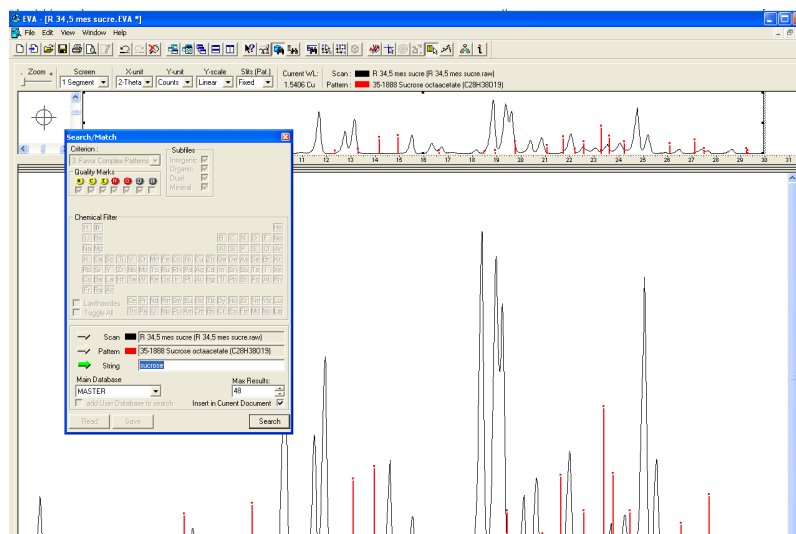


Fig. 58 Sucre afegit mostra xocolata 34,5 42h

- 4) Desplaçament de la gràfica per tal de fer coincidir punts

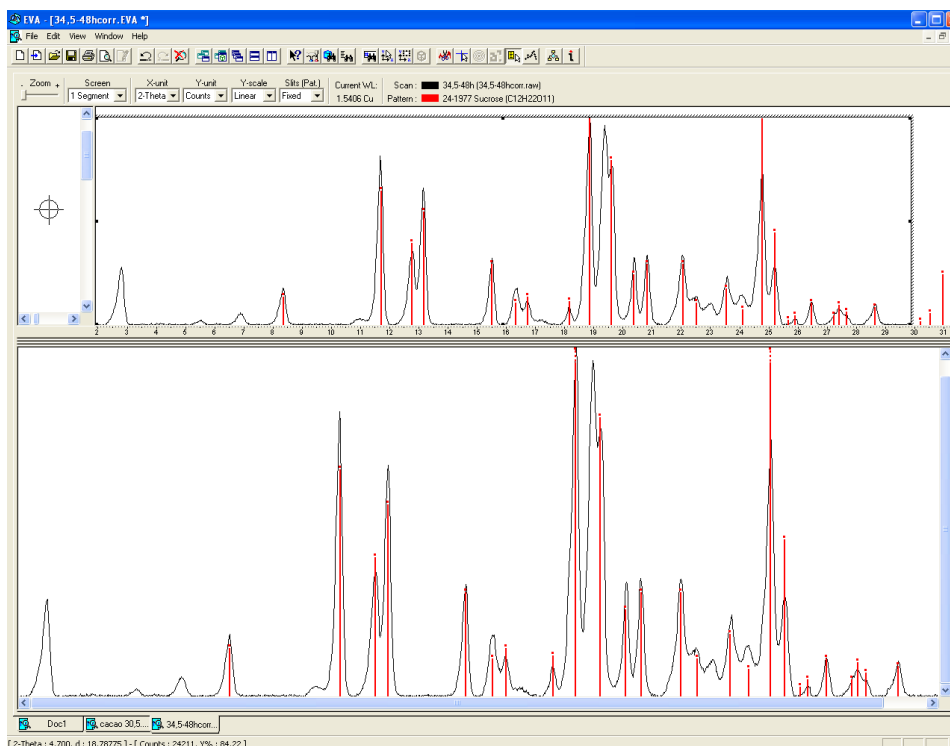


Fig. 59 Resultat de la correcció a partir del sucre mostra xocolata 34,5 42h

Un cop corregides les dades cal que es guardin en diversos formats: EVA, RAW, UXD (format ascii que ens permet treballar amb origen) i PDF. Cal destacar que el format UXD ha calgut convertir-lo amb l'aplicació XCH que es mostra en la Fig. 60.

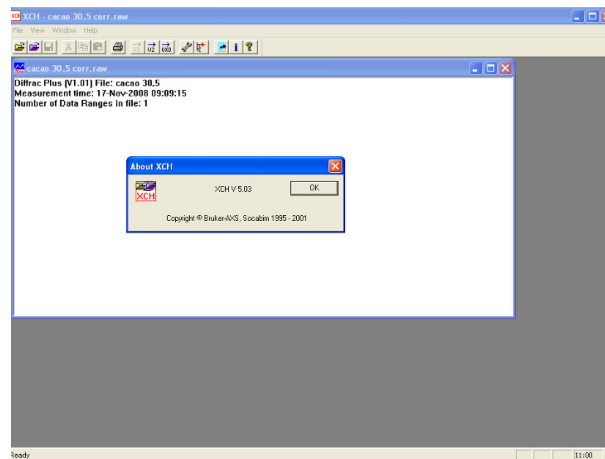


Fig. 60 Aplicació XCH

En el cas dels cacaos també ha calgut rectificar els difractograms, però el cacau no té sucre i per tant no es poden modificar les dades a partir d'un pic de referència del sucre. El que s'ha optat és per agafar un pic corresponent al cacau de les dades de xocolata corregides i desplaçar a partir d'aquest. En aquest cas era el primer pic important que es mostra en al Fig. 61.

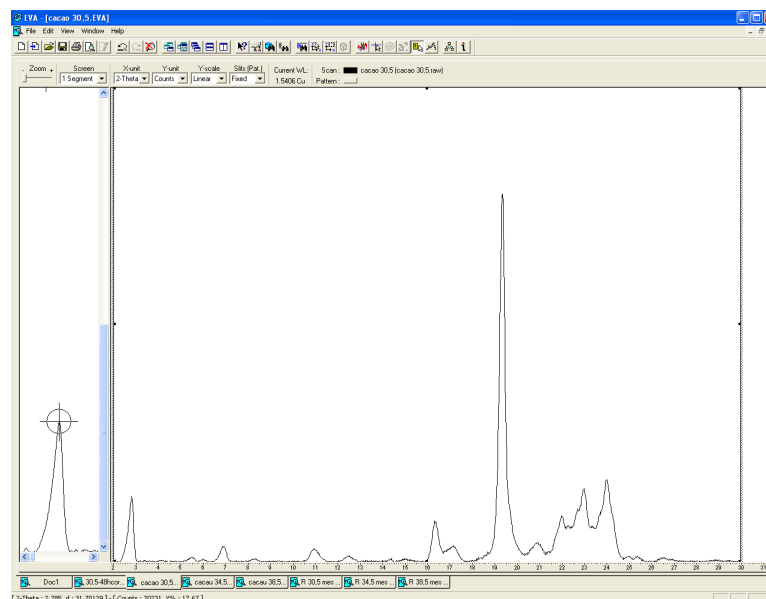


Fig. 61 Pic agafat de referència en la mostra de cacau 30,5

Es pot veure com el valor d'aquest pic es a $2\theta=2,785$ i que aquest pic no té cap component de sucre en les mostres de xocolata de la Fig. 62.

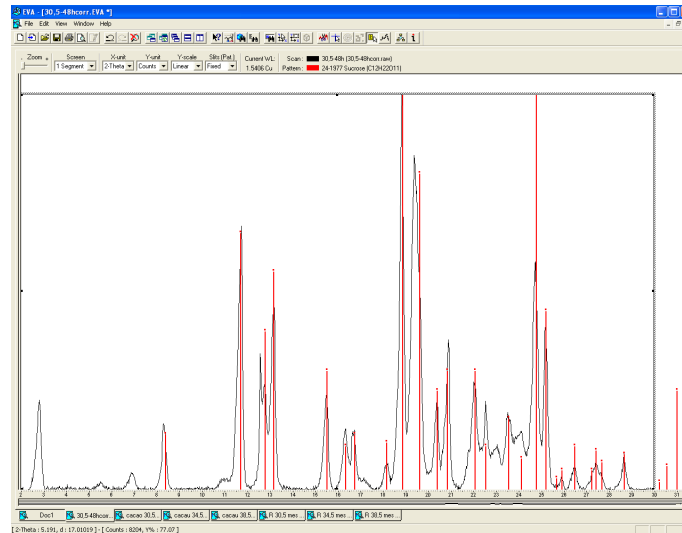


Fig. 62 Mostra de xocolata 30,5 42h

Les barres vermelles són del sucre i clarament el primer pic no es veu afectat per aquest component. És completament imprescindible realitzar totes aquestes correccions de forma precisa de l'ordre de $0,1^\circ$ doncs tal com es veurà més endavant, en la zona d'interès els pics es troben molt junts i és necessària aquesta precisió per poder identificar correctament els espectres.

Un cop corregides totes les dades, les del format UXD es passen a .dat i s'elimina la capçalera d'informació que ha afegit el programa XCH per acabar tenint solament les dades.

Tot seguit ja es pot treballar amb aquestes dades amb el programa OriginPro 7.5. on s'han generat totes les gràfiques que a continuació es mostraran. Els diferents pics donen la quantitat de cada component i la posició del pic dona el polimorf. Abans però ha calgut passar les dades de referència (Smith, 2003) i passar-les a 2Teta donat que es disposava de la distància entre plans "d" i no de l'angle d'incidència. Aquesta conversió es pot realitzar fàcilment amb la relació:

$$2\theta = 2 \cdot \arcsin(\lambda / 2d)$$

on $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ és la longitud d'ona de la font de llum del equip de difracció.

5.3.2 Treball amb OriginPro

Per poder saber quins pics són realment de la xocolata i quins del sucre cal comparar les gràfiques de les diferents xocolates amb les del sucre. Per tant cal tenir l'espectre

del sucre també corregit procedint de forma similar a com s'ha fet amb les xocolates i cacaus.

La idea per observar quins pics de la xocolata es corresponen al cacau és simple: a partir de superposar els espectres de la xocolata i el sucre podem identificar quins pics de l'espectre de la xocolata corresponen al sucre. Per reforçar això també cal comparar el sucre, la xocolata i el cacau i veure quins pics no apareixen al cacau, aquest pics haurien de correspondre al sucre.

Malgrat que la idea sembla bona i que es podrà apreciar ràpidament quins pics són sucre i quins no, i a partir dels que són cacau estimar si es tracta de polimorf V o VI, la realitat és molt diferent. Tal com es mostra en la Fig. 63 es pot apreciar com l'espectre del sucre es superposa a l'espectre dels polimorf V i VI de manera que la identificació dels pics del cacau es fa molt més difícil.

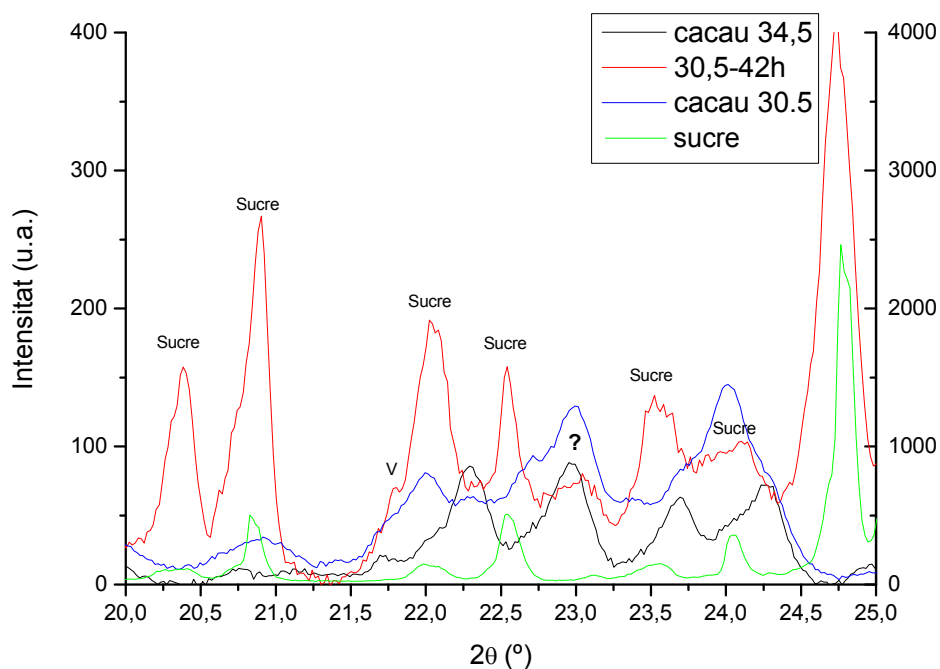


Fig. 63 Superposició dels difractograms del sucre, cacau i xocolata

El cacau 30,5 mostra el patró del polimorf VI (3 pics en els angles 21,995°, 22,995° i 24,015°), mentre que el 34,5 mostra els 4 pics característics del polimorf V (22,293°, 22,953°, 23,693° i 24,233°) i els pics del polimorf VI.

Una primera zona interessant és la que es troba entre els angles 21° i quasi 22° , doncs es pot veure que l'espectre del sucre és pla i per tant no hi hauria problema per diferenciar pics del cacau, però no se n'hi troba cap.

Per altra banda és especialment important la zona entre $22,75^\circ$ i $23,25^\circ$ on el sucre és pràcticament nul i on seria clau poder observar quin dels dos cacaos s'imposa en el pic on es troba l'interrogant. El resultat tal com es pot veure es que tant el 30,5 (pic a $22,995^\circ$) i el 34,5 (pic a $22,953^\circ$) cauen pràcticament allà mateix.

Donat que es tracta de filar prim sobretot en la zona on 2θ varia de 19° a 25° (és la zona on es troben la gran majoria de pics del diferents polimorfs) s'opta per tornar a realitzar una difracció (de totes les mostres de xocolata) amb un rang d'angles més petit i un temps d'integració més gran just en aquest tram. Concretament les característiques son:

```
Rang d'adquisició de 2 a 30  
_STEPTIME=61.014000  
_STEPsize=0.020000
```

```
Rang d'adquisició de 19 a 25  
_STEPTIME=120.419998  
_STEPsize=0.010000
```

I els resultats de realitzar aquestes noves difraccions milloren tal com es pot apreciar en la Fig. 64.

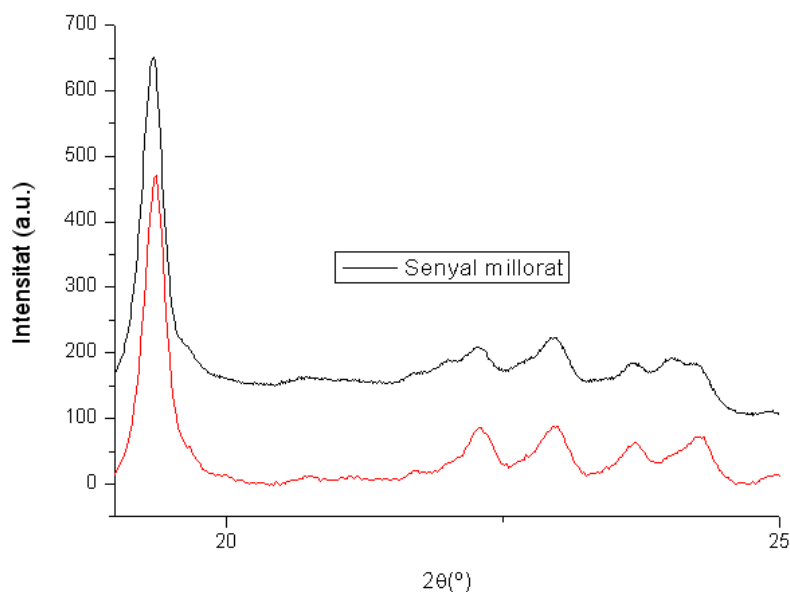


Fig. 64 Comparació dels senyals drx d'una mateixa xocolata després de modificar els paràmetres.

Un cop s'ha disposat de les noves difraccions s'ha pogut analitzar la zona d'interès amb més precisió. Si es comparen les xocolates de Vic totes tenen una evolució molt similar tal com es pot veure a la

, és a dir, les quantitats de polimorf V i VI són similars (tal i com també s'ha observat amb el DSC de baixa temperatura).

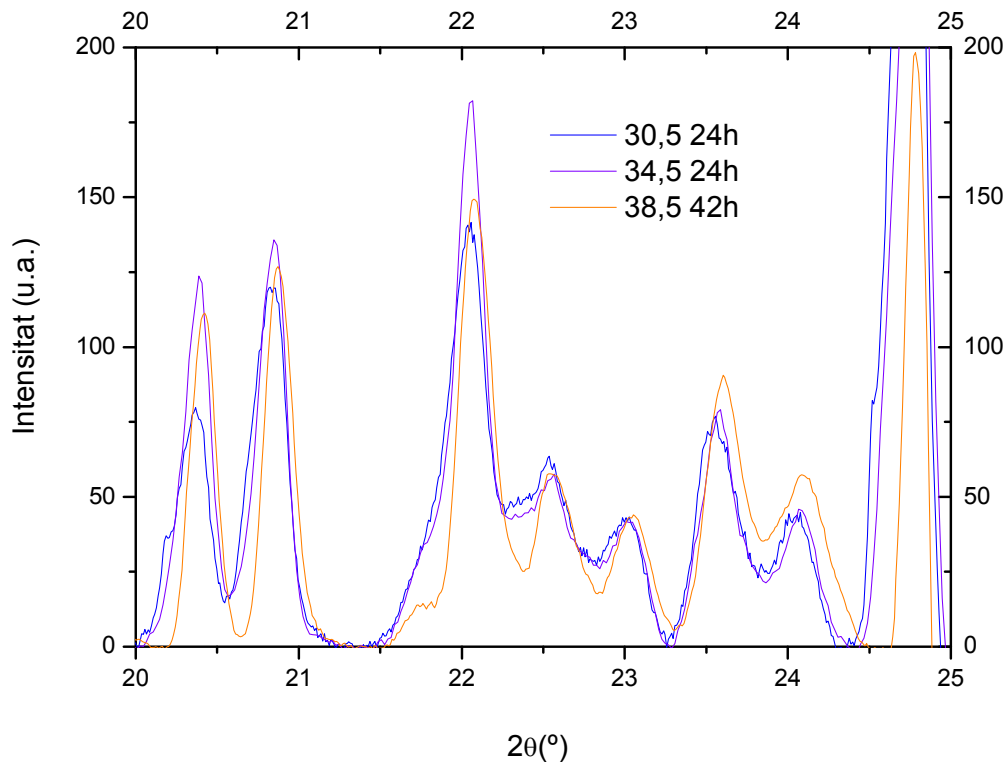


Fig. 65 Diffractogrames de les xocolates elaborades per la UVic a l'empresa Simon-Coll

Pel que fa a les altres xocolates es poden estudiar per separat. Tot seguit es mostren cadascuna de les xocolates acompanyades dels dos cacaos amb els patrons de polimorf V i VI, una de les xocolates de Vic i el sucre. Tal com es veu a la Fig. 66, s'han marcat 3 punts on els cacaos són substancialment diferents per tal que sigui més fàcil d'identificar els canvis.

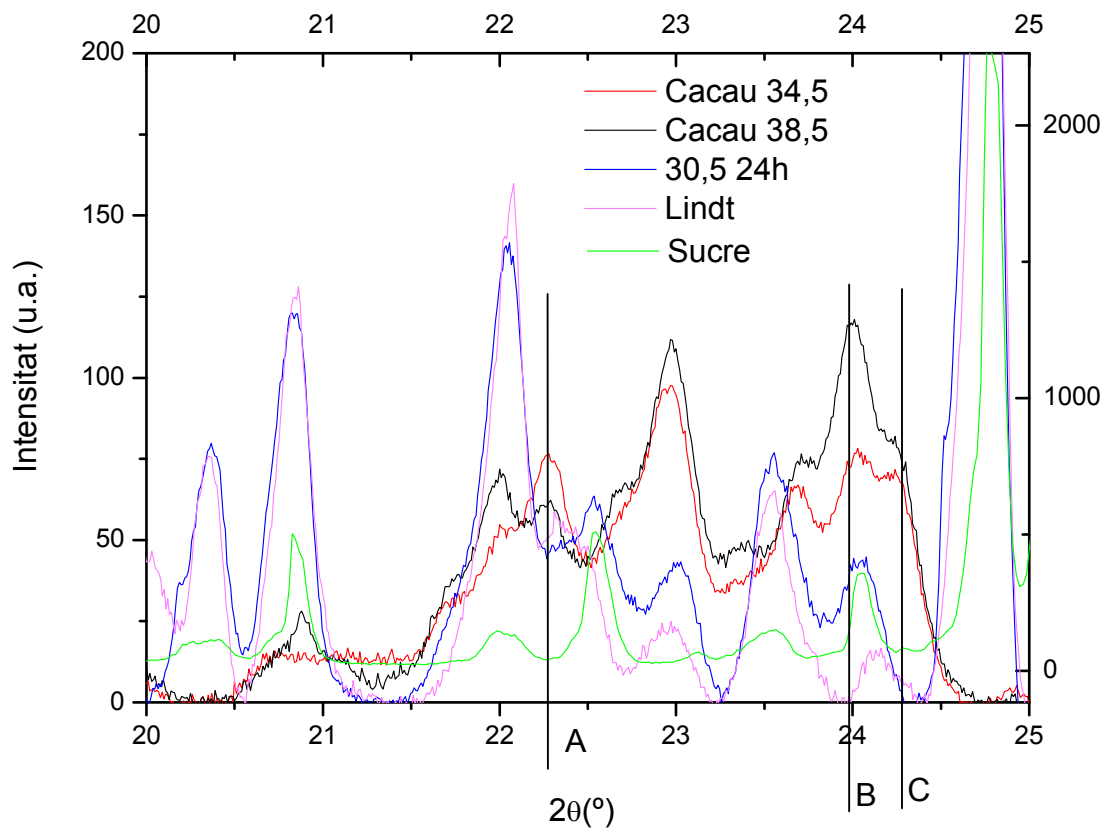


Fig. 66 Diffractogrames per estudiar la xocolata Lindt

El punt A mostra un predomini del polimorf V per sobre del VI i tal com es pot observar la xocolata Lindt es troba per sobre de l'altre fet que concorda perfectament amb els resultats obtinguts del DSC de baixa temperatura. Així doncs d'acord amb aquests resultats la xocolata Lindt és la que presenta un percentatge de polimorf V més alt respecte al polimorf VI.

El punt B es troba el polimorf VI i per tant la xocolata Lindt, que té molt poc polimorf VI, es troba pràcticament a zero, mentre que l'altre xocolata sí té un valor important. El punt C és característic del polimorf V, es pot comprovar que mentre els cacaos i la Lindt donen un senyal important, la xocolata 30,5 dona pràcticament zero.

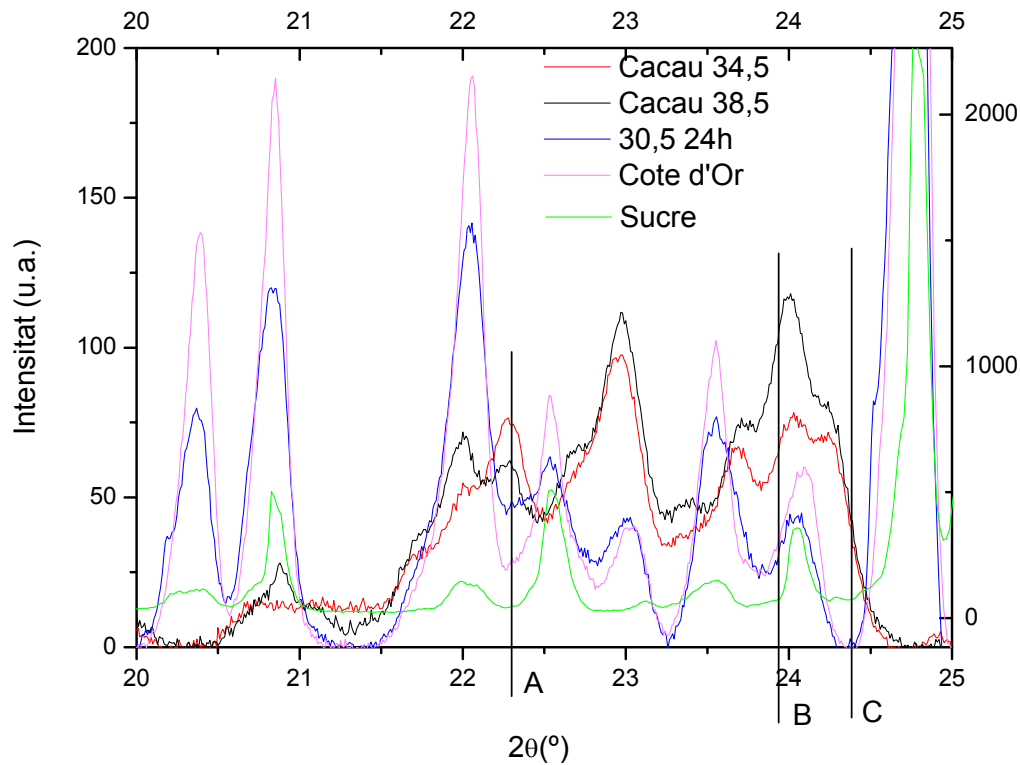


Fig. 67 Diffractogrames per estudiar la xocolata Côte d'or

La xocolata Côte d'Or té pràcticament el mateix factor de polimorf V respecte el VI que la 30,5 24h de Vic. Realment les seves tendències són molt similars i per tant si es considera que la xocolata de Vic hauria de ser de més qualitat, és normal que aquesta en el punt A es trobi lleugerament per sobre; és confirma que les condicions de temps de torrat del gra de cacau per sota de les condicions òptimes, no són adients per a desenvolupar una mantega de qualitat en el gra. No obstant, i degut a la igualtat de polimorfs, en el punt B es troben allà mateix i el polimorf VI s'incrementa una mica més en la xocolata comercial, fet que concorda que és de més qualitat. En el punt C, totes dues xocolates donen un senyal molt petit cosa que confirma que la quantitat de polimorf V és molt baixa, aquest resultat coincideix amb les observacions de DSC.

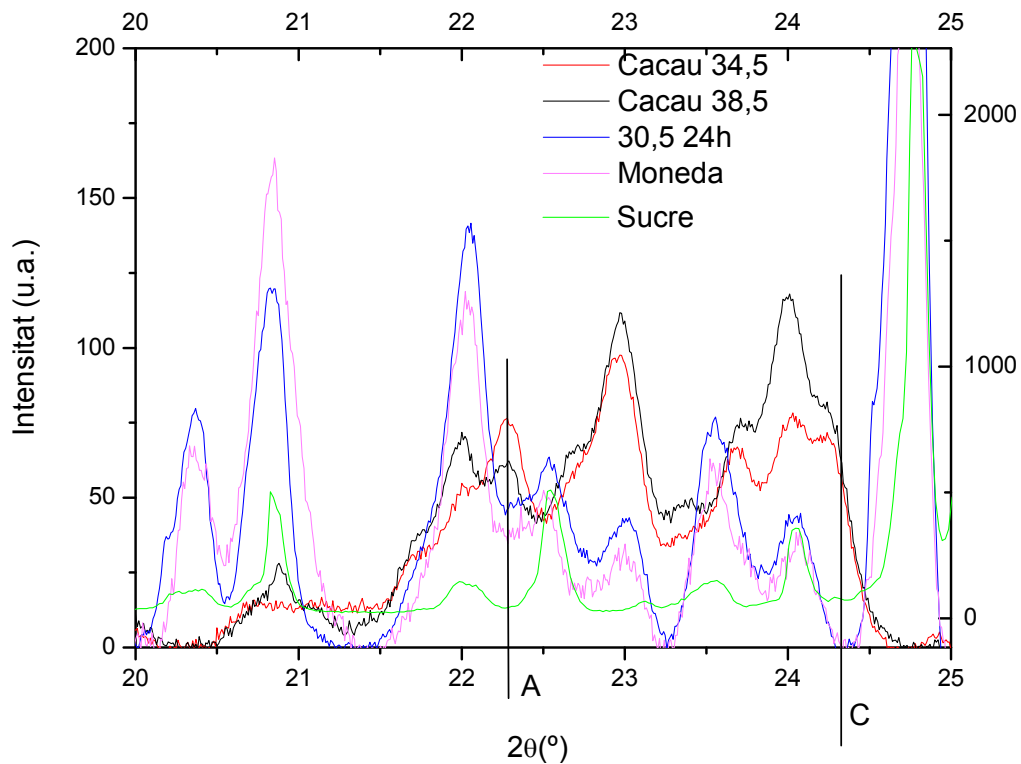


Fig. 68 Difractogrames per estudiar la xocolata de la moneda

Pel que fa a la moneda, es confirma que en el punt A, predomina el polimorf V i la xocolata de Vic es troba per sobre de la moneda. En canvi en el punt C tant la moneda com la xocolata de Vic donen senyals molt petits, cosa que indica que hi ha molt poc polimorf V, és a dir, que la fase majoritària és el polimorf VI, cosa que concorda amb els resultats obtinguts per calorimetria. També podem comprovar que els pics corresponents al polimorf II, III i IV, són absents, per tant, tal i com ja s'ha esmentat anteriorment, el gran pic de fusió que s'observa en el cas de la moneda a les temperatures de 28 i 24°C no correspon a cap polimorf de la mantega de cacau.

Cal recordar que l'anàlisi DRX és qualitatiu però permet confirmar les assignacions dels pics atribuïts a cada polimorf. Com a conclusions val a dir que s'han establert les especificacions, els paràmetres per a realitzar l'anàlisi de la xocolata per DRX correctament. Així s'ha acotat el rang d'adquisició d'angles als que cal realitzar la mesura i els altres paràmetres d'exploració. No obstant, degut a la superposició dels espectres del cacau i del sucre no s'ha pogut realitzar una anàlisi quantitativa del contingut de cada fase polimòrfica.

5.3.3 Anàlisis dels residus de la calorimetria.

S'han intentat analitzar els residus obtinguts de les proves de calorimetria a través de la difracció de raigs X comparant els pics amb els resultats de ICP masses, l'objectiu és establir fins a quin punt es poden deduir informacions rellevants sobre la composició en substàncies inorgàniques a través de DRX (una tècnica molt més econòmica i senzilla que el ICP masses). Malauradament, la sensibilitat limitada de la tècnica i la complexitat dels espectres deguda a la gran quantitat de components presents, fan inviable l'anàlisi qualitativa de la composició a partir de DRX. En l'annex D es poden veure els resultats obtinguts mitjançant l'ICP masses.

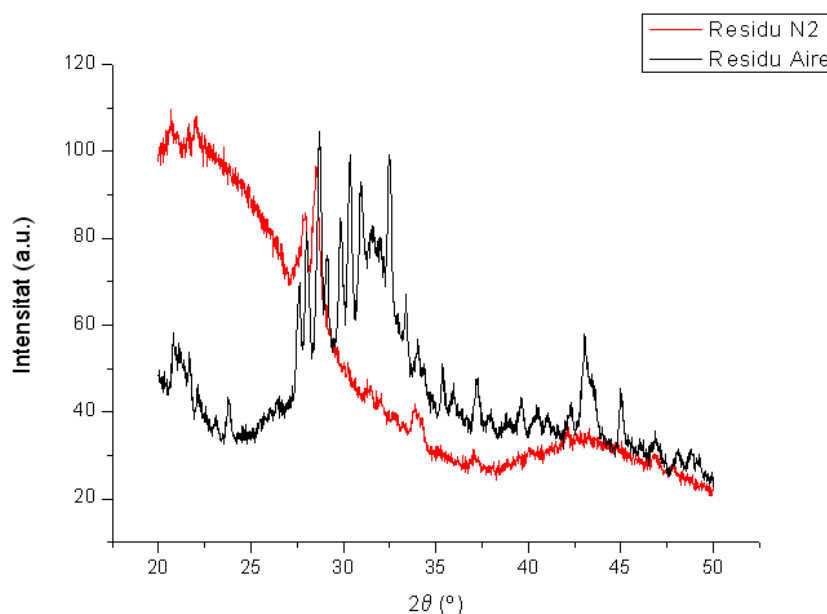


Fig. 69 Resultats de les anàlisis DRX amb els residus de xocolata amb aire i nitrogen.

A tall de resum es pot comentar que als residus analitzats en atmosfera d'aire s'han trobat Sodi, Magnesi i Alumini, Clorat de Sodi i òxid de Sodi com a principals elements. Pel que fa als residus analitzats en atmosfera de N_2 no s'hi troben els pics de Sodi i Magnesi doncs no hi ha els òxids, i el pic més intens podria ser carbonat de sodi.

La diferència més rellevant entre l'espectre del residu en aire i del residu en N_2 és la presència d'òxids en el primer cas i de carbonats en el segon. Això ens confirma que quan la descomposició es fa en presència de oxigen s'elimina tot el carboni i per tant la pèrdua relativa de massa és superior quan la descomposició es fa amb aire sintètic. Aquesta conclusió s'havia pogut veure en l'apartat 5.2, on la descomposició amb aire era pràcticament total (2% de residu) mentre que amb N_2 restava el 18% del residu.

S'ha verificat que la planta absorbeix nutrients de la terra (Shittu, 2008) i que aquests es veuen reflectits en el fruit, per això existeix aquesta multitud d'elements. Per tant, l'opció d'identificar les substàncies a partir dels residus i poder classificar la xocolata en base a la procedència geogràfica del cacau, no és viable per aquesta tècnica; caldrà doncs emprar la metodologia clàssica, a partir de la mostra seca, digerida i finalment, aplica les tècniques d'espectroscòpia atòmica adients.

5.4 Microscòpia òptica

El primer problema que presenta la xocolata, és que al tallar la mostra massa prima es recargola i no s'obté una bona preparació per ser observada al microscopi, doncs no té planarietat. Aquesta condició és necessària en microscòpia òptica degut a la baixa profunditat de camp de la tècnica. Aquest fet es pot observar a la imatge obtinguda a 500x (veure Fig. 70) i es correspon amb la zona més borrosa de la part superior esquerra. Per contra si es talla massa gruixuda no es té el problema del recargolament però si que es superposen plans i no es pot observar res.



Fig. 70 Primera captura realitzada a 500x sobre mostra de xocolata 34,5 24h

A més convé no escalfar-la per no provocar-li canvis en l'estructura cristal·lina o fondre'l, i precisament aquest és un dels motius perquè fem microscòpia òptica i no electrònica. Es treballa amb un feix de llum freda i per a tal objectiu s'ha emprat un filtre d'infraroig per minimitzar l'escalfament de la mostra.

La mostra la preparem amb aigua i així es manté la tensió superficial entre el portaobjectes i el cobreobjectes i el material resta una mica més pla. A més a més de la imatge mostrada anteriorment se n'obté una altra a 100x que es mostra a continuació (Fig. 71) on s'aprecien alguns cristalls però són realment molt petits (zones més fosques de la imatge).

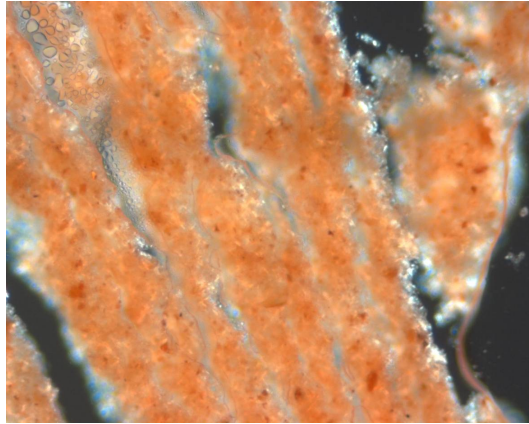


Fig. 71 Imatge obtinguda a 100x sobre mostra de xocolata 34,5 24h

Donat que els resultats no eren convincents es va optar per un canvi d'estratègia. Com que l'important és establir la metodologia per aconseguir veure els sòlids cristal·lins de la xocolata, l'escalfem per tal de provocar una recristal·lització que facilitarà que els cristalls creixin. Per tant, s'escalfa a 40°C durant 5 minuts i se'n fon un tall petit. Es deixa que es refredi i així s'aconsegueix una capa molt més fina de xocolata i a més s'aconsegueix que els cristalls es tornin grans i per tant siguin més fàcils de veure. A més a més, i donat que el sucre té una temperatura de fusió força més alta, els cristalls de sucre no variaran. Si bé s'obté una mostra més prima, encara s'observa alguna zona desenfocada degut a problemes d'horitzontalitat. Tot i que els resultats milloren, hem alterat l'estructura de la xocolata i caldria trobar una altra forma de veure els cristalls originals de la xocolata sense realitzar aquest escalfament.

S'obtenen diferents imatges a 400x segons el tipus d'il·luminació.

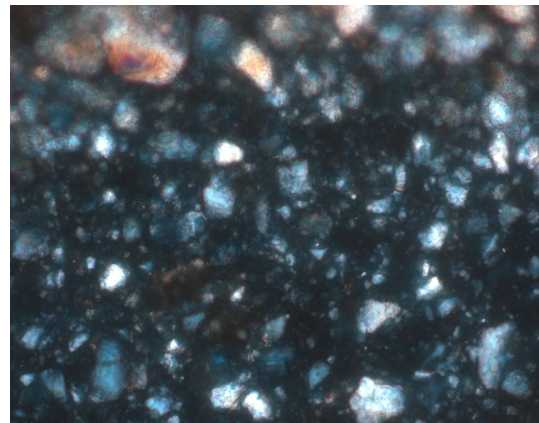
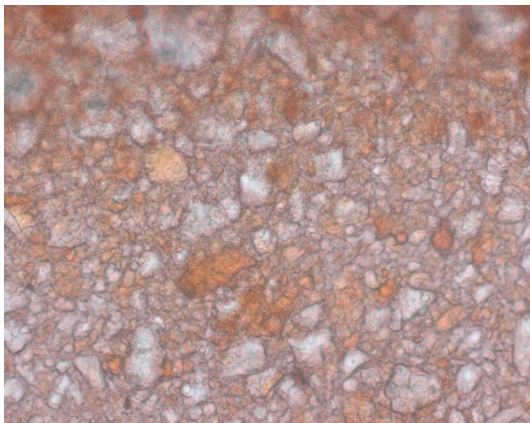


Fig. 72 Imatge a 400x de xocolata fosa amb il·luminació halògena i polaritzada linealment.

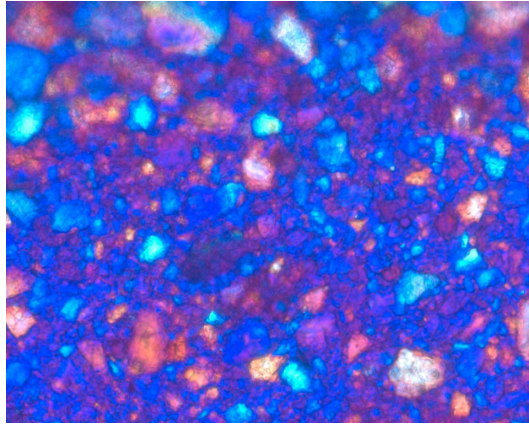


Fig. 73 Imatge a 400x de xocolata fosa amb polarització i làmina de quart d'ona

La llum polaritzada (Fig. 72) mostra en color fosc (pràcticament negre) tot el que és amorf o els cristalls que no estan orientats segons el pla de polarització. En canvi, amb la làmina de quart d'ona (Fig. 73) s'obtenen diferents colors segons l'orientació dels cristalls i la seva naturalesa (composició i estructura de les partícules) dels diferents ingredients sòlids de la xocolata (sucres, mantega de cacau i d'altres compostos de la pasta de cacau).

Després es realitza el mateix però sense cobreobjectes. Es pot observar que al refredar sense vidre provoca que apareguin uns canals d'aire entre el material. Les següents imatges són realitzades amb uns augments de 200x (Fig. 73 i 74).

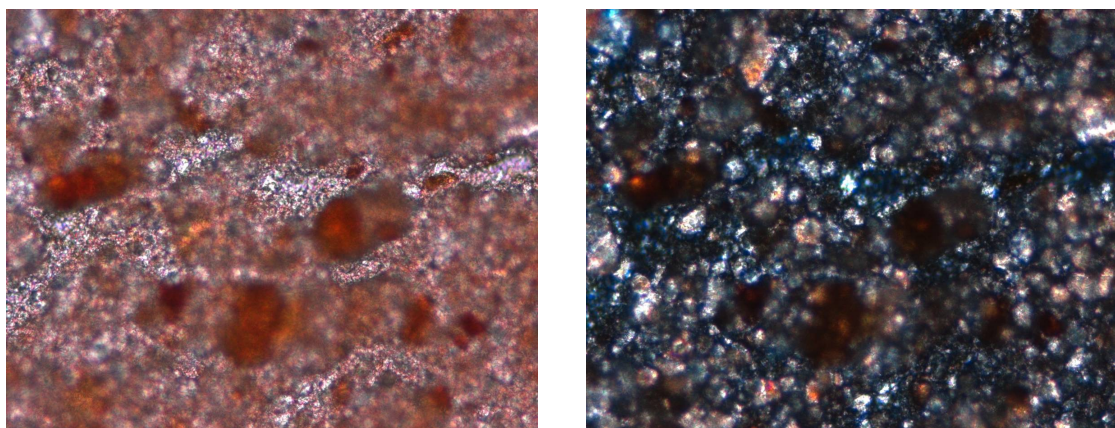


Fig. 74 Imatge a 200x de xocolata amb il·luminació halògena i il·luminació polaritzada linealment

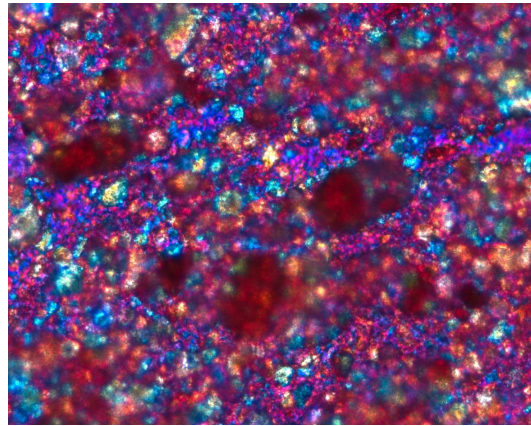


Fig. 75 Imatge de xocolata a 200x amb polarització i làmina de quart d'ona

Donat que les imatges presenten molts de cristalls i no es pot saber si són de la mateixa xocolata o del sucre, s'hi afegeix aigua per tal de dissoldre el sucre. Els resultats canvien bastant i es pot veure com ara la majoria dels cristalls han desaparegut, i per tant eren de sucre. Cal recordar que el sucre s'estipula en aproximadament un 50%. Les partícules amorfes es mantenen iguals, però les zones més brillants han desaparegut i la imatge polaritzada esdevé molt més fosca.

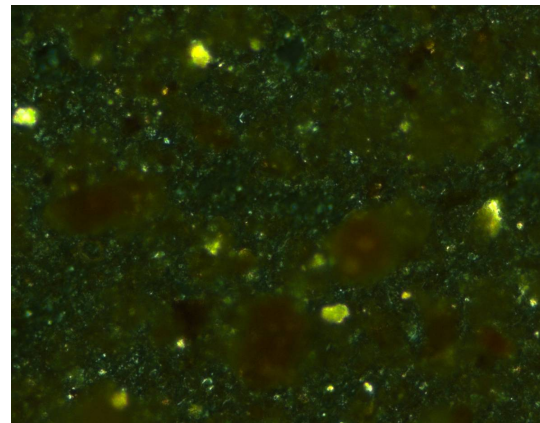
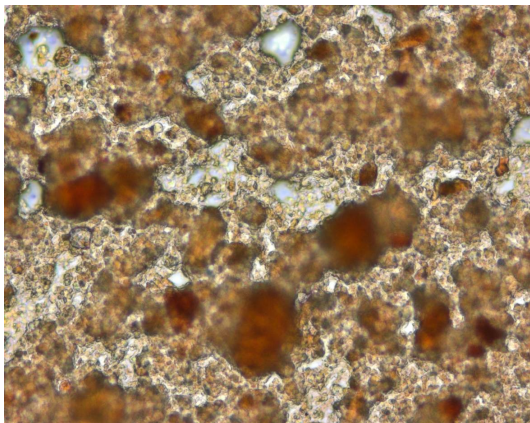


Fig. 76 Imatge a 200x amb il·luminació halògena i il·luminació polaritzada linealment

Es realitzen també captures sense cobreobjectes i amb fluorescència. Els cristalls petits són fluorescents. S'emet llum d'ona curta (ultra violat) i els àtoms l'absorbeixen i emeten llum d'ona més llarga (visible i de diferents colors segons la estructura electrònica de la mostra), és a dir, és sensible a la composició química de les partícules cristal·lines, tal com es posa de manifest en les Fig. 75 i 76.

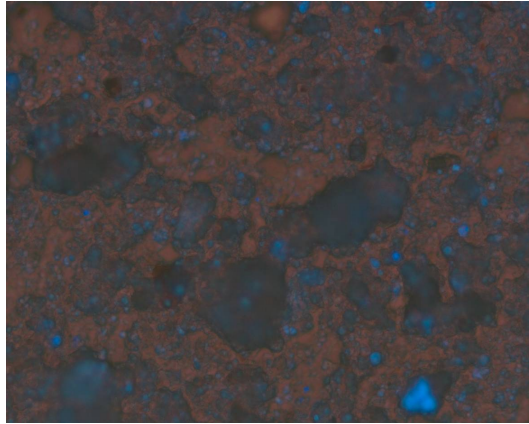


Fig. 77 Imatge a 200x de xocolata amb fluorescència. Mostra rentada amb aigua.

Es fa el mateix amb la mostra que no s'ha rentat amb aigua i pujant els augments a 400x. Es pot veure com el sucre té una fluorescència molt gran i la imatge té molta més lluminositat com es pot apreciar en la Fig. 78.

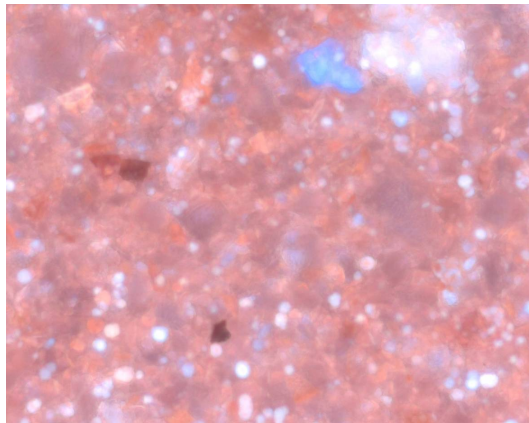


Fig. 78 Imatge a 400x amb fluorescència. Mostra de xocolata no rentada amb aigua.

Per tal de poder observar l'estructura de la mostra sense alterar-la, es decideix fer microscòpia de reflexió, és a dir, enlloc d'observar la llum transmesa a través del material observem la llum reflectida a la superfície del material. Aquesta és la tècnica que s'utilitza per a l'anàlisi de materials. En aquest cas la preparació de mostres és més senzilla, només cal tallar una superfície plana i per tant eliminem el problema de recargolament de la mostra fina. El tall de la superfície plana es fa amb el ultramicròtom per tal d'alterar el menys possible la mostra.

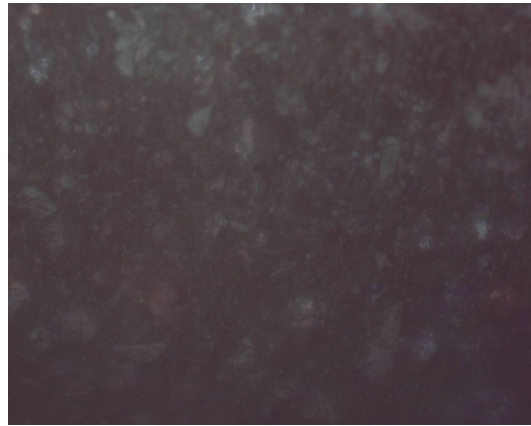


Fig. 79 Imatge a 400x amb llum reflectida

Finalment, a la Fig. 80 es mostren les imatges del micròmetre objecte per saber l'escala a la que es veuen les imatges. Es tracta d'un portamostres de vidre que porta les divisions gravades fet amb diamant. Aquestes divisions corresponen a un mil·límetre en 100 parts, per tant entre 2 divisions tenim 10 micres.

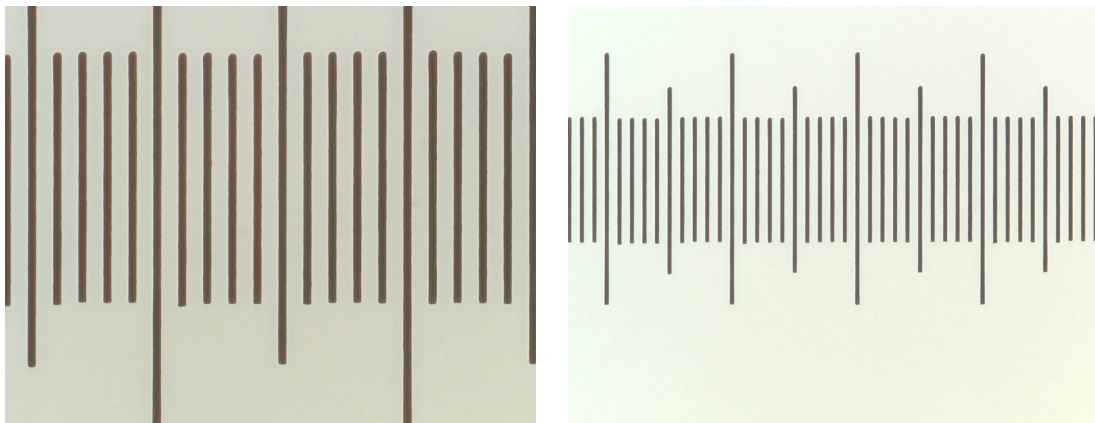


Fig. 80 Micròmetre a 400x i 200x

D'acord amb els resultats exposats, les conclusions que es poden treure d'haver realitzat les proves de microscòpia són varies:

1. Es poden arribar a veure els cristalls amb microscopi òptic.
2. La preparació de les mostres no és trivial i ha calgut realitzar varis intents. La forma de veure els cristalls sense alterar l'estructura és per reflexió i fent el tall amb el ultramicrotò.
3. Cal rentar la mostra amb aigua desionitzada per eliminar els cristalls de sucre.
4. La fluorescència permet comprovar que s'ha eliminat el sucre.
5. Si es treballa amb llum polaritzada i una làmina quart d'ona millora sensiblement la capacitat de resoldre l'estructura.

6 RESUM DEL PRESSUPOST

La realització del projecte ascendeix a nou mil quatre-cents un euros amb vint-i-tres cèntims (9401,23€)

L'Autor,
Marcel Alofra Marcé

Girona, 31 d'agost de 2009

7 CONCLUSIONS

Aquest projecte final de carrera era una estudi preliminar per tal d'establir una metodologia que permetés esbrinar si un conjunt de tècniques de caracterització estructural poden ser aplicades a l'anàlisi de qualitat de xocolates comercials de gamma alta. Precisament degut al fet que es tracta d'un estudi preliminar, no ha existit un camí a seguir sinó que es tractava d'obrir-lo i per aquest fet ha calgut anar tantejant diferents alternatives per tal d'esbrinar les possibilitats de cada tècnica així com establir els corresponents protocols.

Un cop realitzats els experiments i analitzats els resultats es pot considerar que s'han assolit els objectius proposats i es poden establir les següents conclusions: la millor tècnica analítica per tal de quantificar els polimorfs de la mantega de cacau és sens dubte l'obtingut amb el DSC de baixa temperatura. Els resultats són molt bons i si s'estableixen les condicions de conservació òptimes, es poden quantificar també els polimorfs III i IV de forma molt precisa.

Per altre banda l'anàlisi del procés de descomposició mitjançant el DSC d'alta temperatura i termogravimetria permet quantificar el contingut total de sucre així com identificar els diferents tipus de sucre. A més la termogravimetria permet establir la quantitat de substàncies inorgàniques a partir dels residus quan l'anàlisi es fa en presència de oxigen.

Amb la difracció de raigs X es tenien dos objectius. Un primer objectiu era el d'identificar i si podia ser quantificar els diferents polimorfs de cada xocolata (tot i que cal recordar que l'anàlisi DRX és qualitatiu). Per aquest motiu s'han establert les especificacions i els paràmetres per a realitzar l'anàlisi DRX correctament. Així s'ha acotat el rang d'adquisició d'angles als que cal realitzar la mesura i els altres paràmetres d'exploració. S'ha pogut confirmar que els pics atribuïts a un polimorf o altre o eren o no (part qualitativa). No obstant degut a la superposició dels espectres del cacau i del sucre no s'ha pogut realitzar un anàlisi quantitatiu de la quantitat de cada fase.

Pel que fa al segon objectiu, es tractava d'analitzar els residus obtinguts de les proves de calorimetria a través de la difracció de raigs X comparant els pics amb els resultats

de ICP masses, l'objectiu és establir fins a quin punt es poden deduir informacions rellevants sobre la composició en substàncies inorgàniques a través de DRX (una tècnica molt més econòmica i senzilla que el ICP masses). Malauradament, la sensibilitat limitada de la tècnica i la complexitat dels espectres deguda a la gran quantitat de components presents, fan inviable l'anàlisi qualitativa de la composició a partir de DRX.

Respecte les proves de microscòpia, es poden obtenir varies conclusions: La primera i més important és que es poden arribar a veure els cristalls amb microscopi òptic, si bé la preparació de les mostres no és trivial. La forma de veure els cristalls sense alterar la estructura és per reflexió i fent el tall amb el ultramicrotò. Si interessa treure els cristalls de sucre, cal rentar la mostra amb aigua desionitzada. També es poden treure conclusions pel que fa a la il·luminació: La fluorescència permet comprovar que s'ha eliminat el sucre i si es treballa amb llum polaritzada i una làmina quart d'ona millora sensiblement la capacitat de resoldre l'estructura.

Com a treballs futurs dins l'àmbit del projecte realitzat s'obre un ventall de possibilitats molt gran. Així, es poden estudiar les condicions de temperat o quins tractaments tèrmics caldria aplicar per tenir els polimorfs desitjats en una xocolata. També es podria provar de trobar les condicions d'estabilitzar els polimorfs i d'intentar evitar l'evolució del polimorf V cap al VI en condicions "normals" de conservació. També es pot analitzar el procés de transformació del polimorf V al VI i determinar les condicions òptimes d'emmagatzematge. Dins de l'estudi de microscòpia òptica també es podria millorar l'observació dels cristalls i determinar la mida dels mateixos, un paràmetre també molt important pel que fa la qualitat de les xocolates de gamma alta.

El desenvolupament d'aquest treball s'ha fet en el marc d'una recent iniciada col·laboració entre les universitats de Girona, Vic i la empresa Simón Coll. Arran dels resultats obtinguts en aquest treball, les perspectives són consolidar aquesta cooperació i iniciar converses amb el gremi de xocolaters per tal d'ampliar l'abast de la transferència de la tecnologia analítica posada a punt.

L'autor

Marcel Alofra Marcé

Girona, 31 d'agost de 2009

8 BIBLIOGRAFIA

AFOAKWA, E.O., PATERSON, A., FOWLER, M., VIEIRA, J.. Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry. *Food Research International*, Vol. 41, p. 751-757, 2008.

BECKETT, S.T. *Industrial chocolate manufacture and use*. Oxford: Blackwell Science, 1999.

BECKETT, S.T., et al. DSC study of sucrose melting. *Carbohydrate Research*, Vol. 341, p.2591-2599, 2006.

BECKETT, S.T. *The Science of chocolate*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008.

BELITZ, H.D., GROSCH, W. *Química de los alimentos*. Zaragoza: Ed. Acribia, 1988.

BELITZ, H.D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P. *Food Chemistry*. Berlin: Springer - Verlag, 2009.

CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland: CRC Press, 1975.

CHASERI, S., DIMICK, P. Cocoa butter – Its composition and properties. *Manufacturing Confectioner*, Vol. 67, p. 115-122, 1987.

FESSAS, D., SIGNORELLI, M., SCHIRALDI, A. Polymorphous transitions in cocoa butter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 82, p.691-702, 2005.

GLORIA, H., SIEVERT, D. Changes in the physical state of sucrose during dark chocolate processing. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 49, No.5, p.2433-2436, 2001.

GEC, *Gran Enciclopèdia Catalana*, Vol. 15. p. 776. Barcelona: Enciclopèdia Catalana, S.A., 1980.

JAMES, B. J., SMITH, B. G. Surface structure and composition of fresh and bloomed chocolate analysed using X-ray photoelectron spectroscopy, cryo-scanning electron microscopy and environmental scanning electron microscopy. *LWT-Food Science and Technology*, Vol. 42(5), p. 929-937, 2009.

KEDWARD, C.J., MACNAUGHTAN, W., MITCHELL, J.R. Crystallization kinetics of amorphous lactose as a function of moisture content using isothermal differential scanning calorimetry. *Journal of food Science*, Vol. 65 (2), p.324-328, 2000.

KERTI, K. Investigating isothermal DSC method to distinguish between cocoa butter and cocoa butter alternatives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 63, p.205-219, 2001.

LIPP, M., ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. *Food chemistry*, Vol. 62, No.1, p.73-97, 1998.

LOISEL, C., et al. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 75 (4), p.425-439, 1998.

METTLER TOLEDO. Instrucciones de funcionamiento. Sistema STARe. Módulo DSC822. 2000.

NAMEETA, B. et al. A stepscan differential scanning calorimetry study of the thermal behavior of chocolate. *Food Biophysics*, Vol. 1 (4), p169-177, 2006.

PALMER, K. J., DYE, W.B., BLACK, D. Sugar crystallization, X-ray diffractometer and microscopic investigation of crystallization of amorphous sucrose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 4 (1), p.77-81, 1956.

SCHENK, H., PESCHAR, R. Understanding the structure of chocolate. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 71, p.829-835, 2004.

SCHUBNELL, M. Temperature and heat flow calibration of a DSC instrument in the temperature range between -100 and 160°C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 61(1), p.91-98, 2000.

SHITTU, T.A., BADMUS, B.A. Statistical correlations between mineral element composition, product information, retail price of powdered cocoa beverages in Nigeria. *Journal of Food Composition and Analysis*. Vol.22, (3), p. 212-217, 2009.

SMITH, J. R. The Growth and Identification of Crystal Phases in Cocoa Butter and Chocolate. Thesis, University of Queensland. 2003.

SPEYER, R.F., Thermal analysis of materials. New York: Marcel Dekker, Inc. 1994.

UDG. UNIVERSITAT DE GIRONA. Curs d'anàlisi tèrmica. Dta i termogravimetria. Departament de Física. 2006.

VAECK, S.V. Cocoa butter and fat bloom. *Manufacturing Confectioner*, Vol. 40, 35-46, 1960;

VAN MECHELEN, J.B., PESCHAR, R., SCHENK, H. Structures of mono-unsaturated triacylglycerols. I. The β_1 polymorph. *Acta Crystallographica, Section B*, Vol. B62, p. 1121-1130, 2006.

VAN MECHELEN, J.B., PESCHAR, R., SCHENK, H. The crystal structures of the β_1 and β_2 polymorphs of mono-unsaturated triacylglycerols and cocoa butter determined from high resolution powder diffraction data. *Z. Kristallogr. Suppl* Vol.26, p.599-604, 2007.

WALTER, P., CORNILLON, P. Influence of thermal conditions and presence of additives on fat bloom in chocolate. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol. 78 (9), p. 927-932, 2001.

WILLE, R. L., LUTTON, E. S. Polymorphism of cocoa butter. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol. 43, p.491-496, 1966

Web:

http://en.wikipedia.org/wiki/Optical_microscope, 3 d'agost de 2009.

<http://es.wikipedia.org/wiki/Chocolate>, 26 de gener de 2009.

<http://www.historiacocina.com/historia/articulos/chocolatecoahuila.htm>, 26 de gener de 2009.

<http://monografias.com>, amb link Chemkeys, 12 de febrer de 2009.

<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3155/4/54469-4.pdf>, 28 de març de 2009.

http://www.simoncoll.com/simoncoll_ca.html, 27 d'agost de 2009.

ESTUDI PRELIMINAR DE XOCOLATES INDUSTRIALS DE QUALITAT

ANNEXOS

ANNEX A: IMATGES DSC30

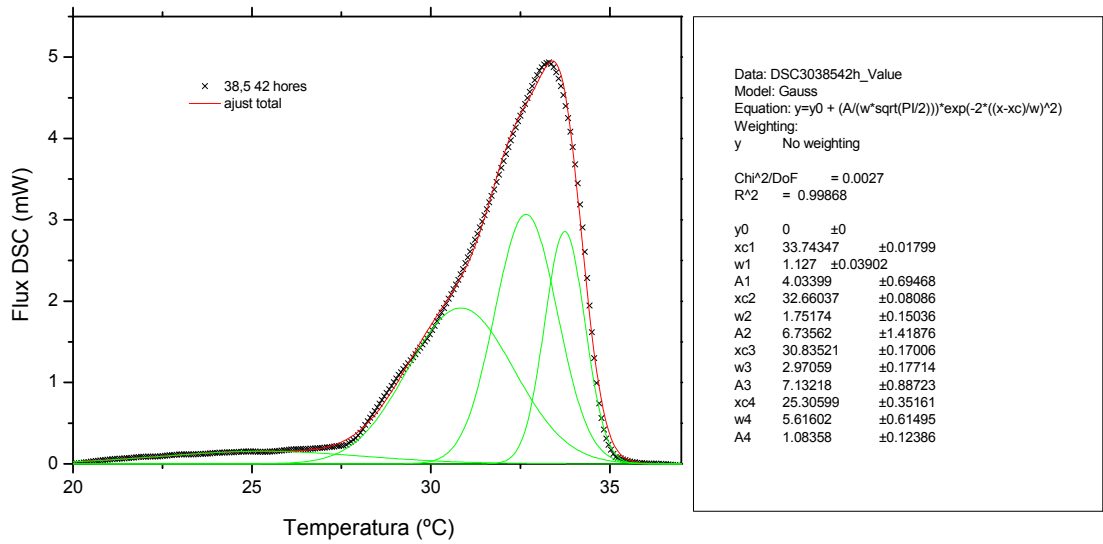


Fig. A1. Desconvolució xocolata 38,5 42h

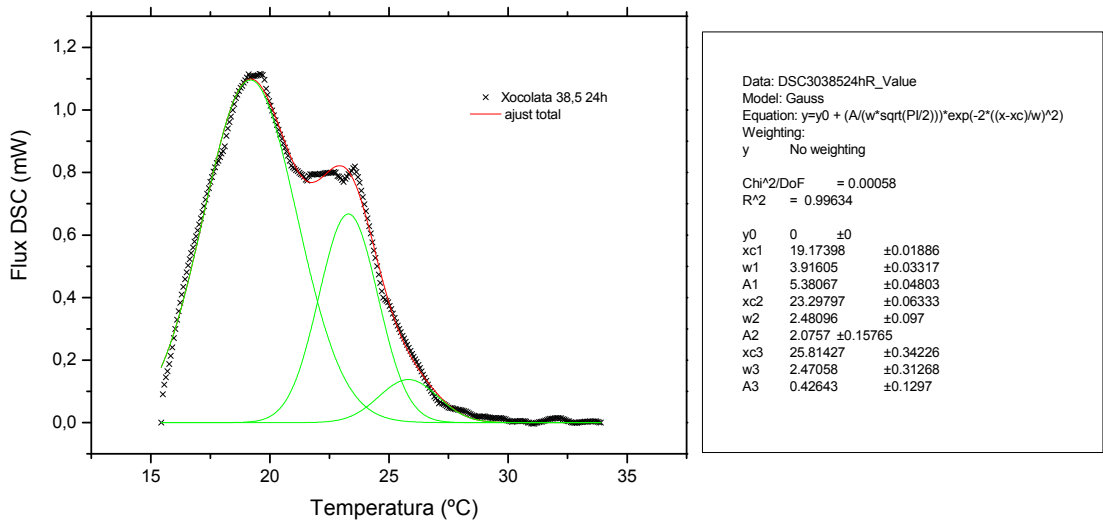


Fig. A2. Desconvolució xocolata 38,5 24h (error experimental)

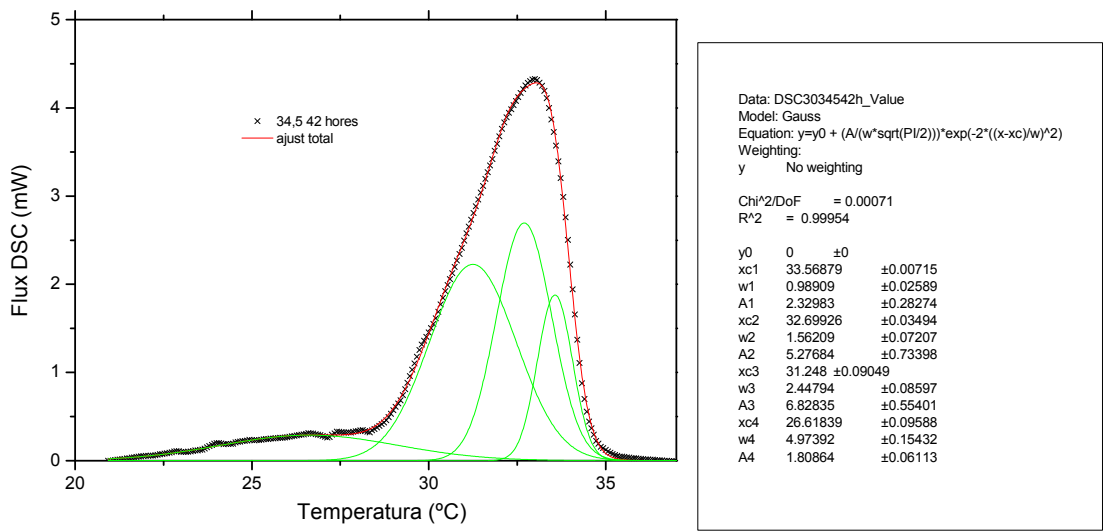


Fig. A3. Desconvolució xocolata 34,5 42h

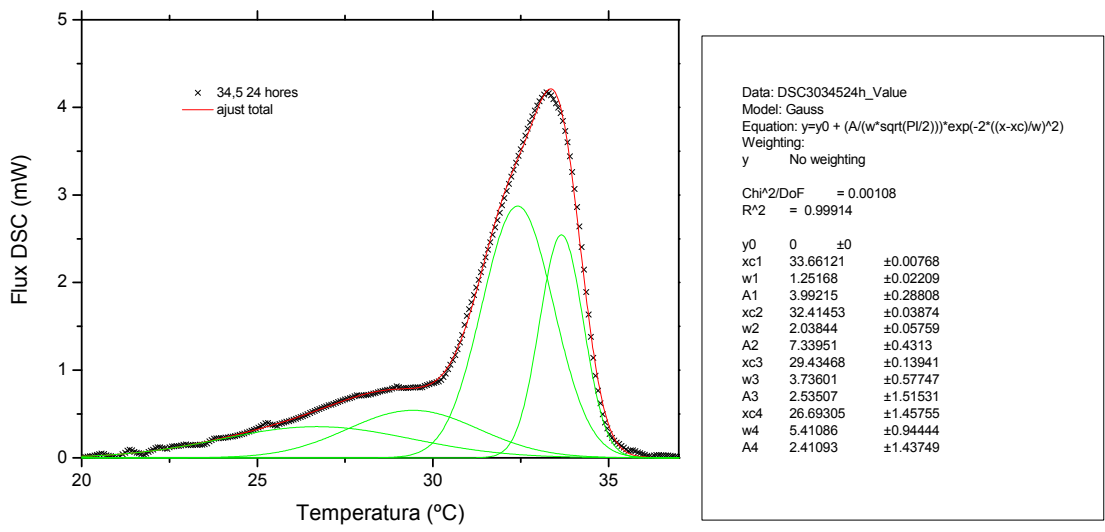


Fig. A4. Desconvolució xocolata 34,5 24h

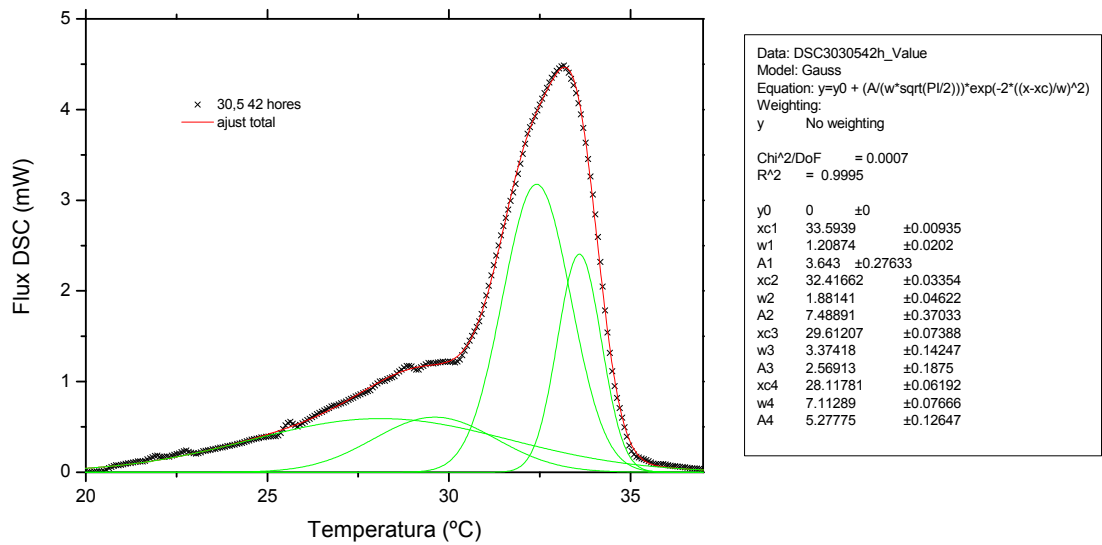


Fig. A5. Desconvolució xocolata 30,5 42h

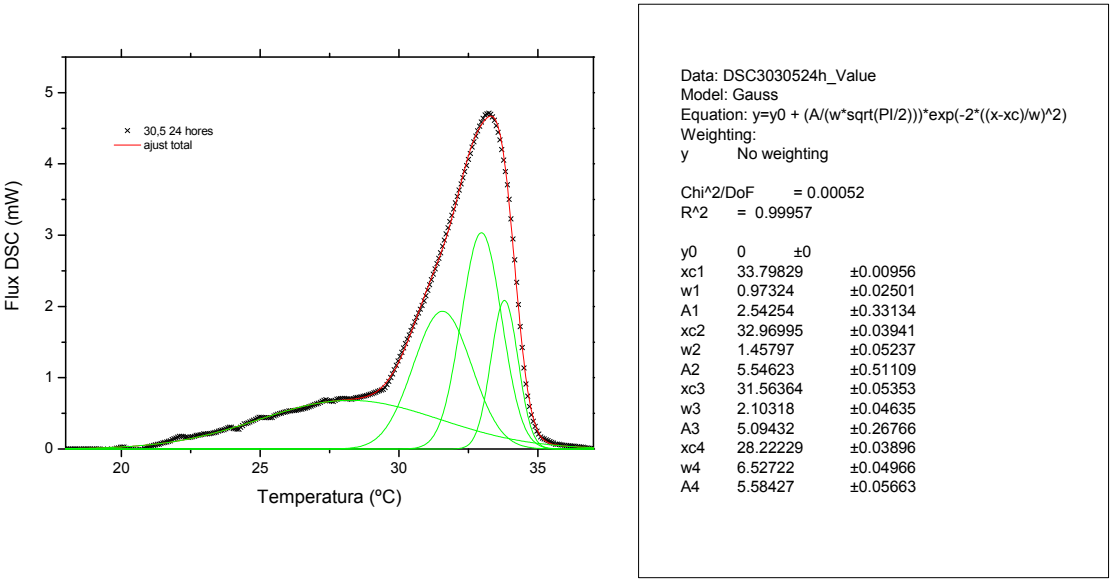


Fig. A6. Desconvolució xocolata 30,5 24h

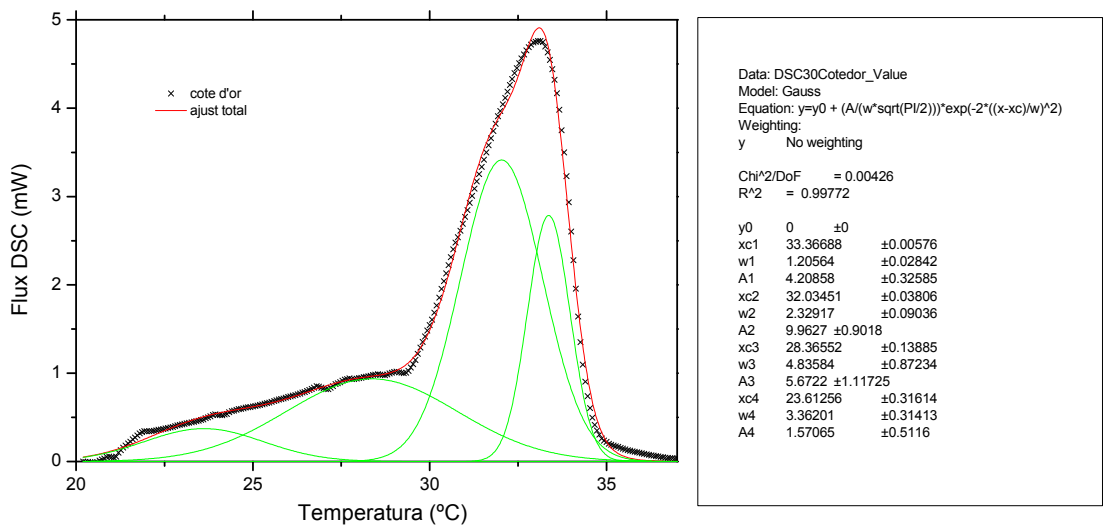


Fig. A7. Desconvolució xocolata Cote d'Or

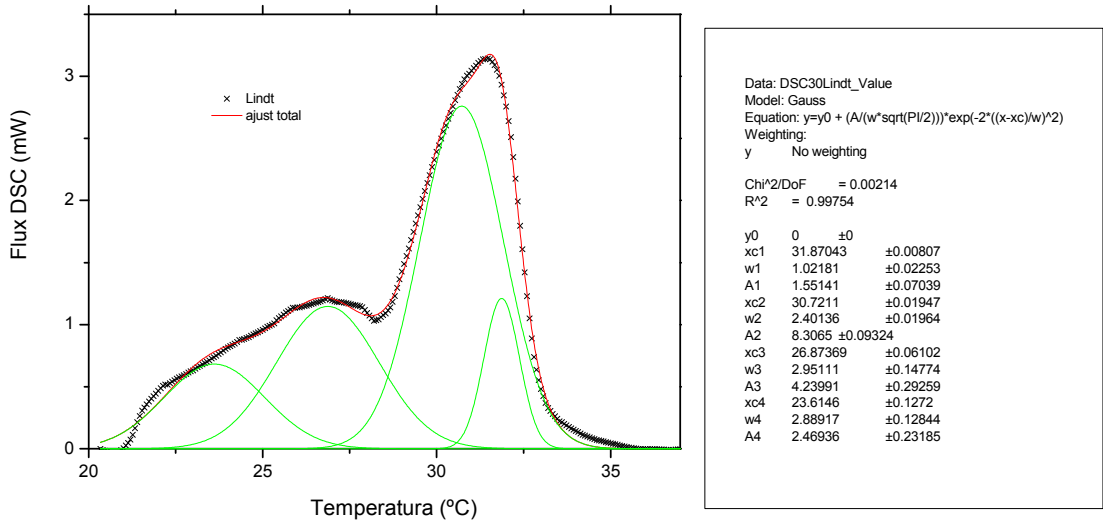


Fig. A8. Desconvolució xocolata Lindt

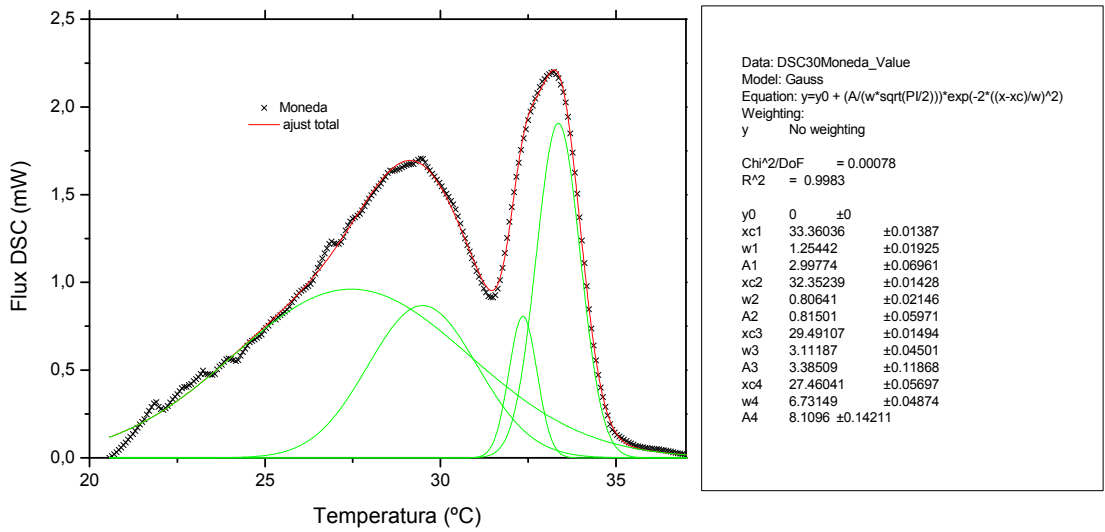


Fig. A9. Desconvolució xocolata moneda

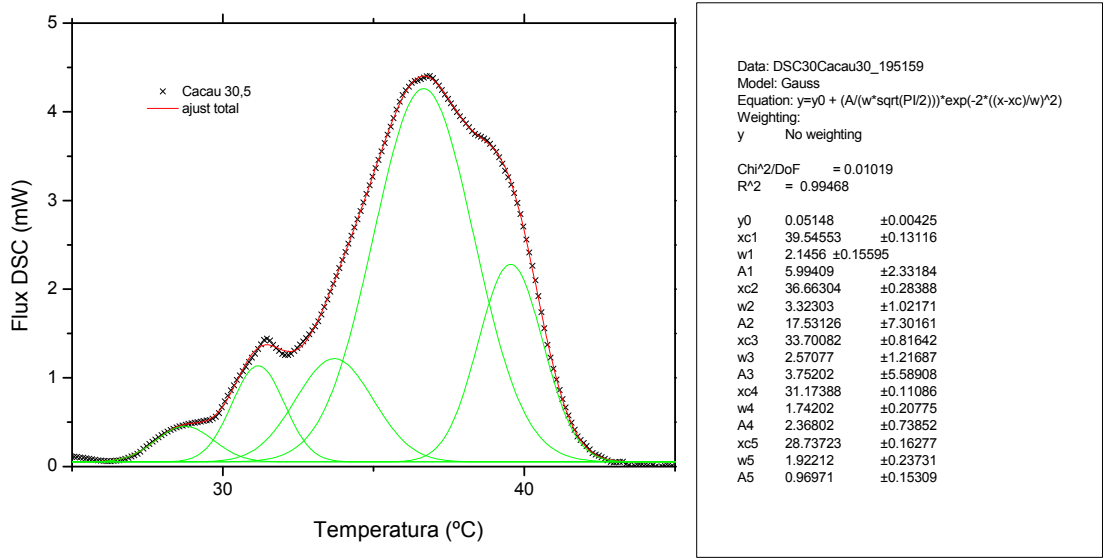


Fig. A10. Desconvolució cacao 30,5

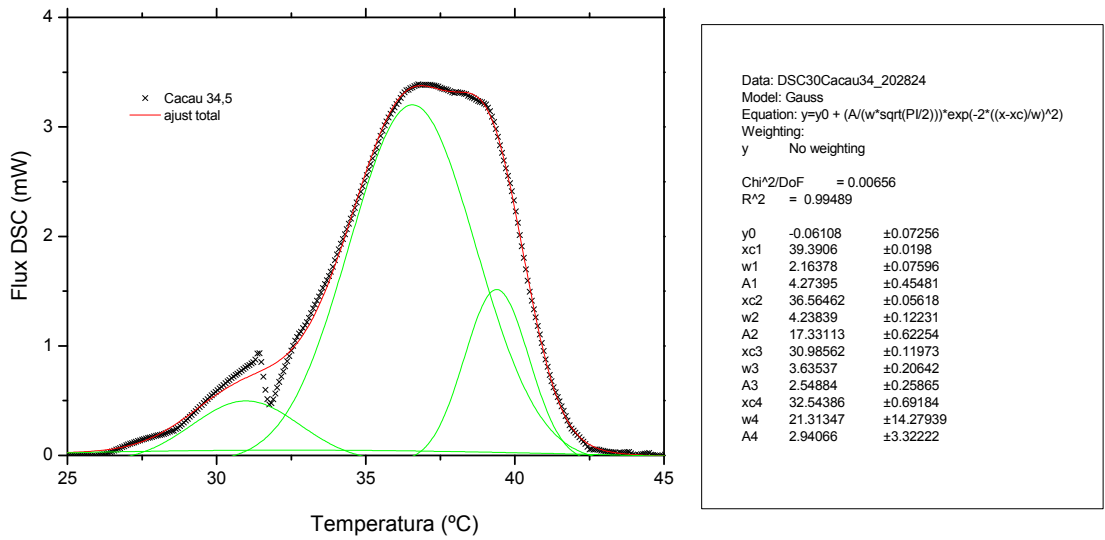


Fig. A11. Desconvolució cacau 34,5

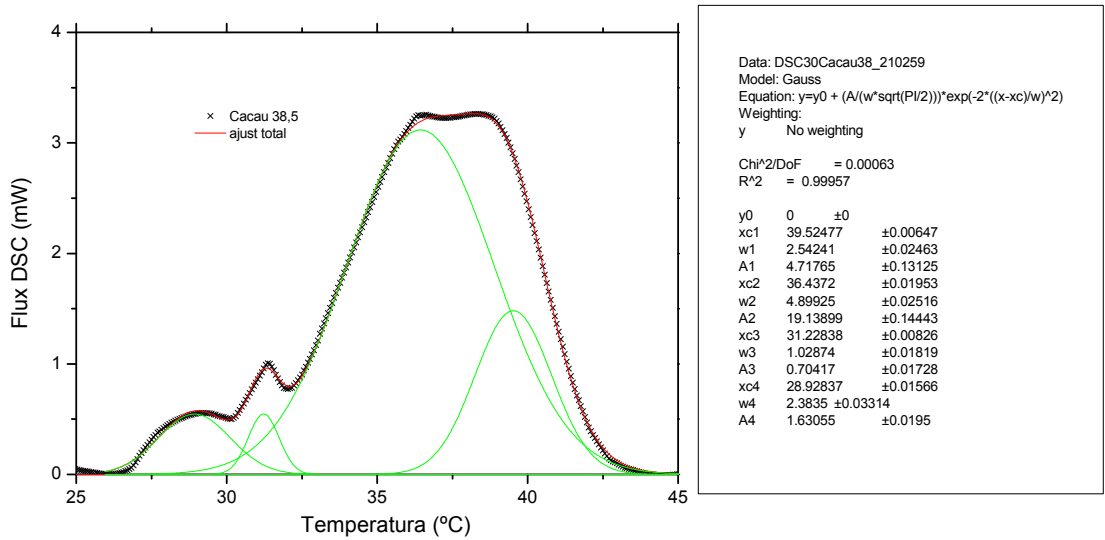


Fig. A12. Desconvolució cacau 38,5

ANNEX B: IMATGES DSC822

Primerament es mostren les imatges dels DSC obtinguts amb un ambient d'aire, tant de les xocolates, cacaos com sucres.

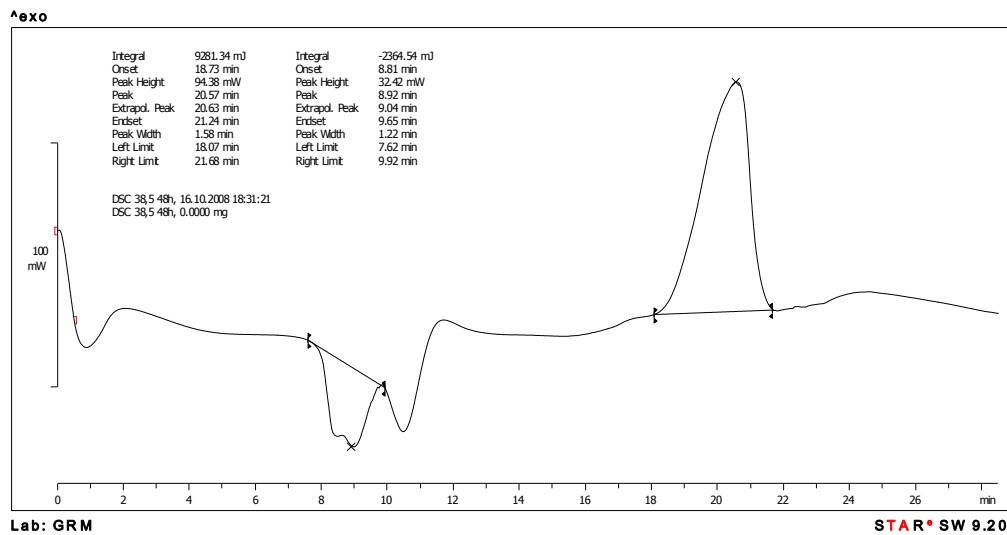


Fig. B1. DSC d'alta temperatura xocolata 38,5 42h en aire

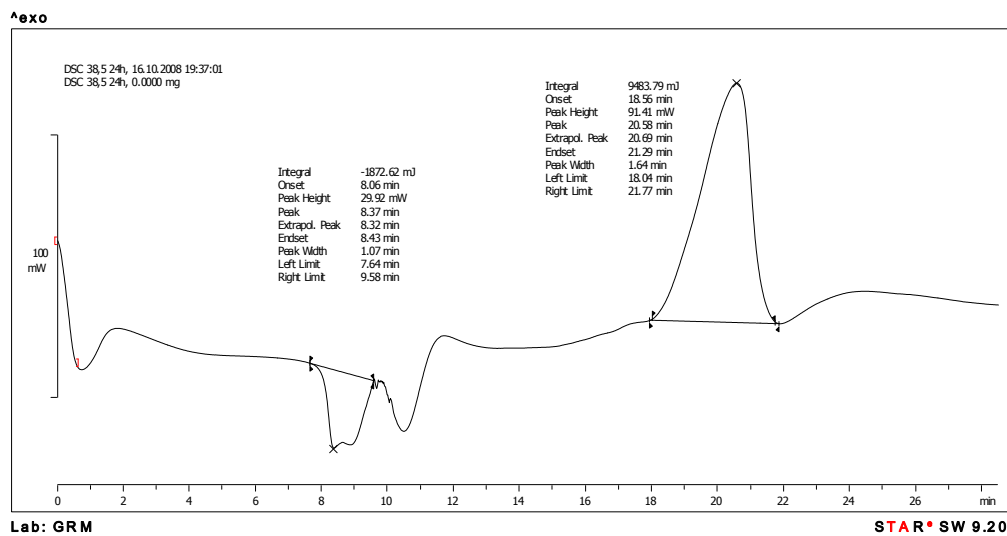


Fig. B2. DSC d'alta temperatura xocolata 38,5 24h en aire

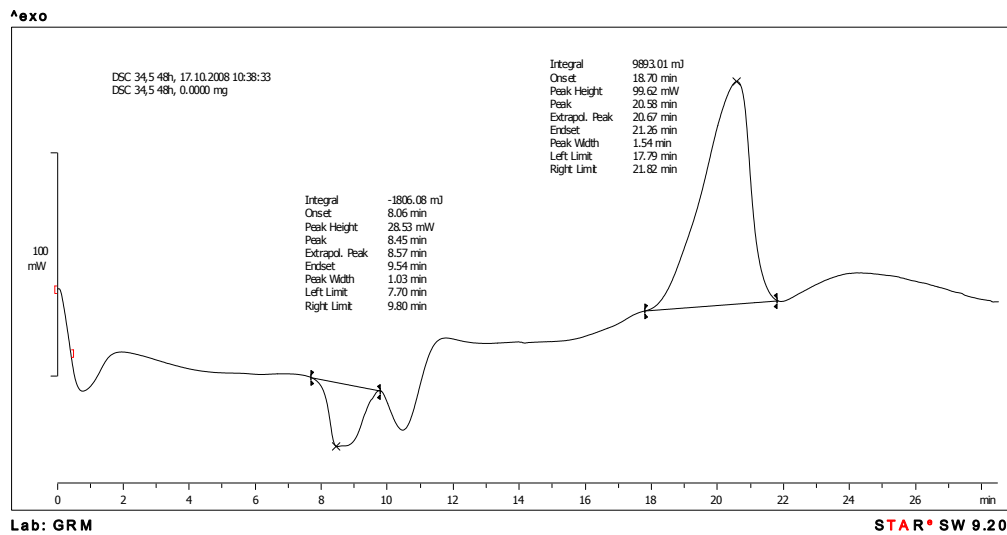


Fig. B3. DSC d'alta temperatura xocolata 34,5 42h en aire

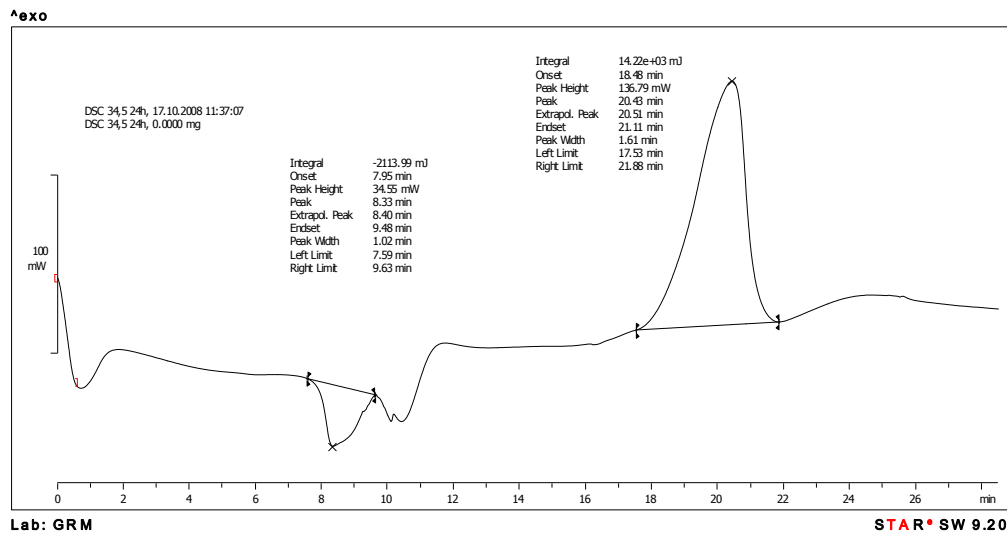


Fig. B4. DSC d'alta temperatura xocolata 34,5 24h en aire

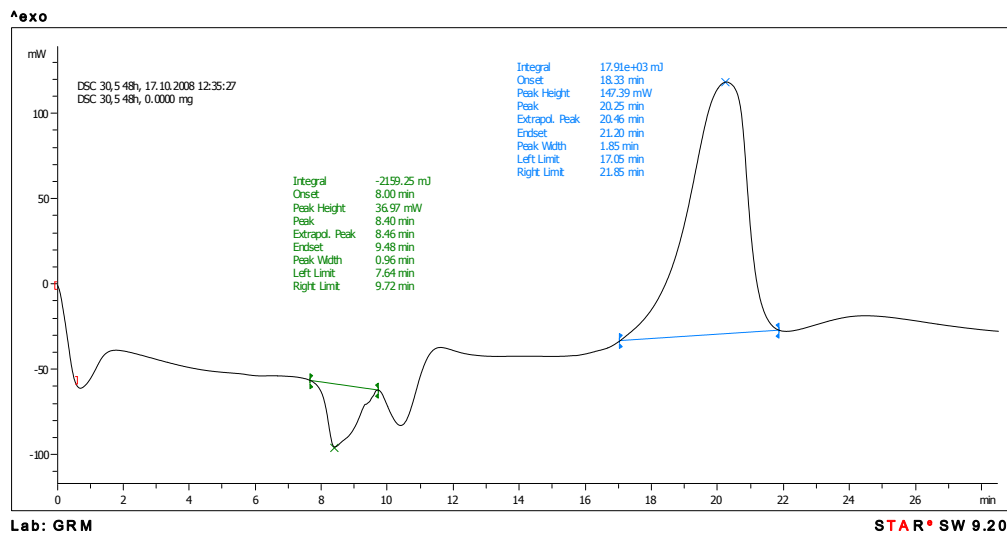


Fig. B5. DSC d'alta temperatura xocolata 30,5 42h en aire

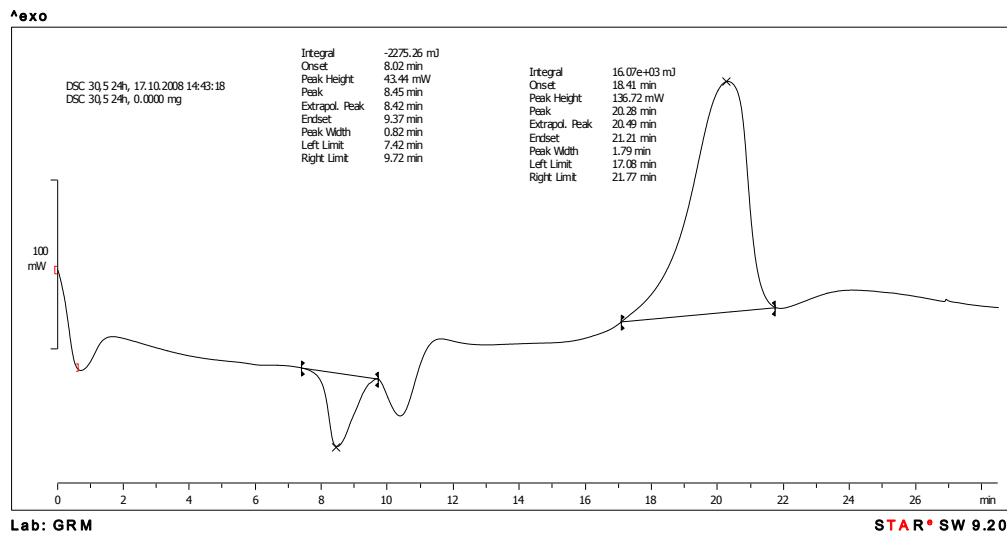


Fig. B6. DSC d'alta temperatura xocolata 30,5 24h en aire

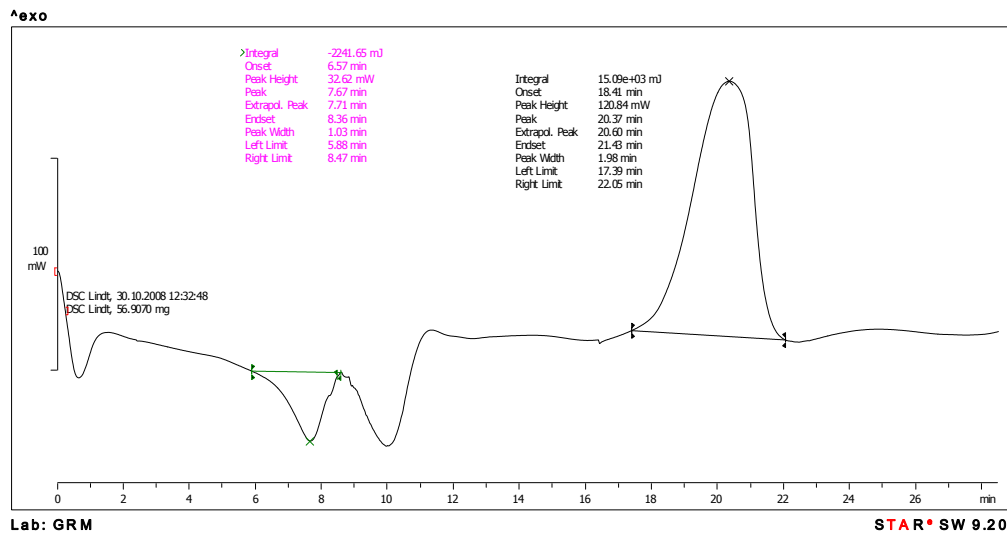


Fig. B7. DSC d'alta temperatura xocolata Lindt en aire

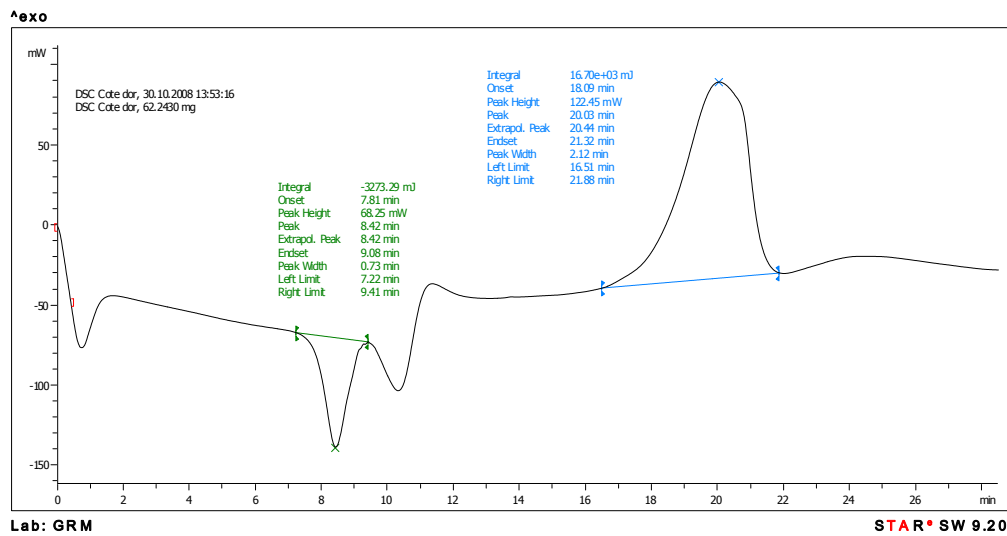


Fig. B8. DSC d'alta temperatura xocolata Cote d'Or en aire

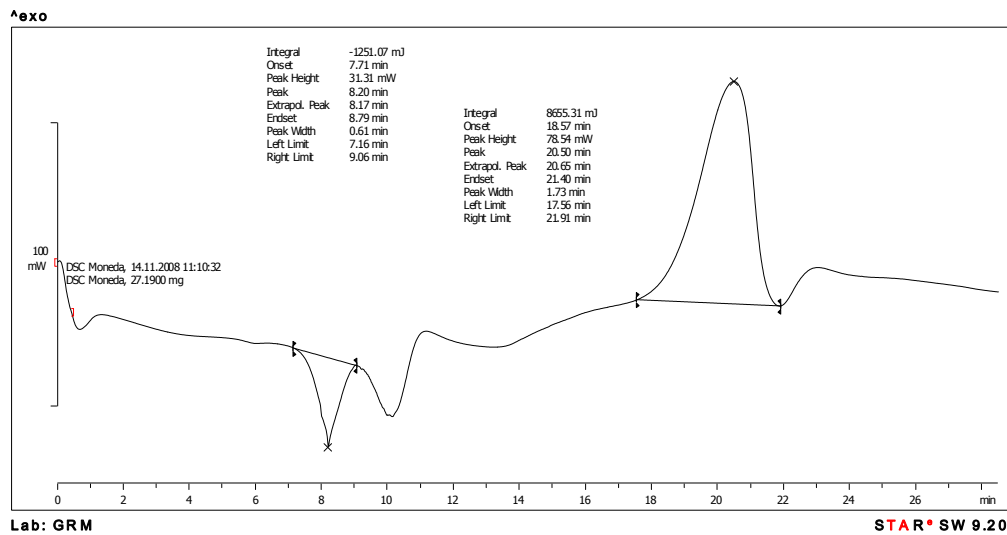


Fig. B9. DSC d'alta temperatura xocolata moneda en aire

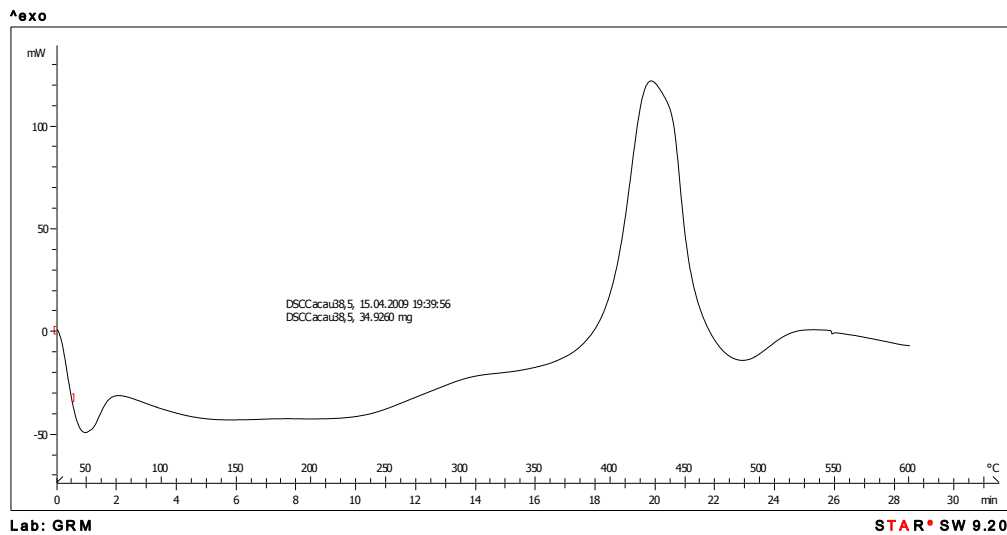


Fig. B10. DSC d'alta temperatura cacau 38,5

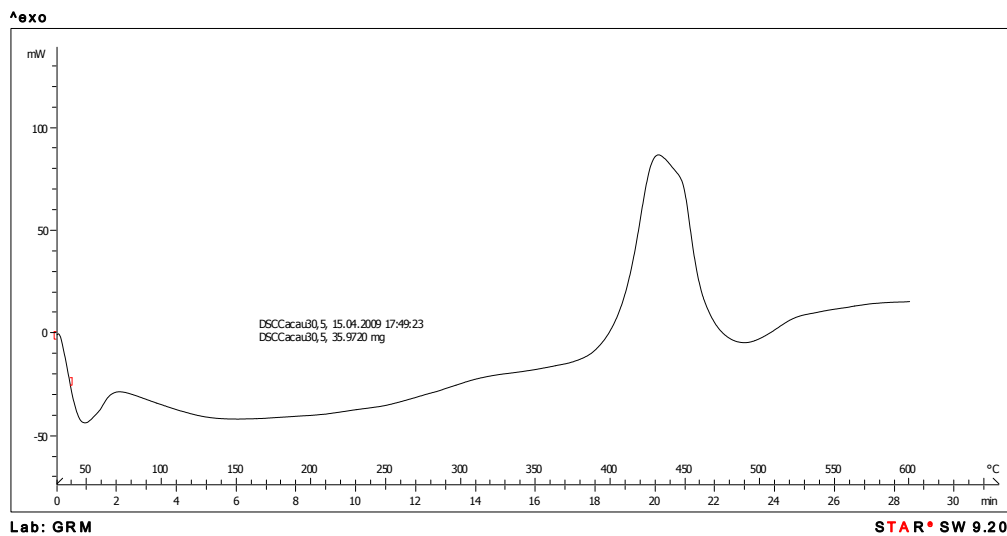


Fig. B11. DSC d'alta temperatura cacau 30,5

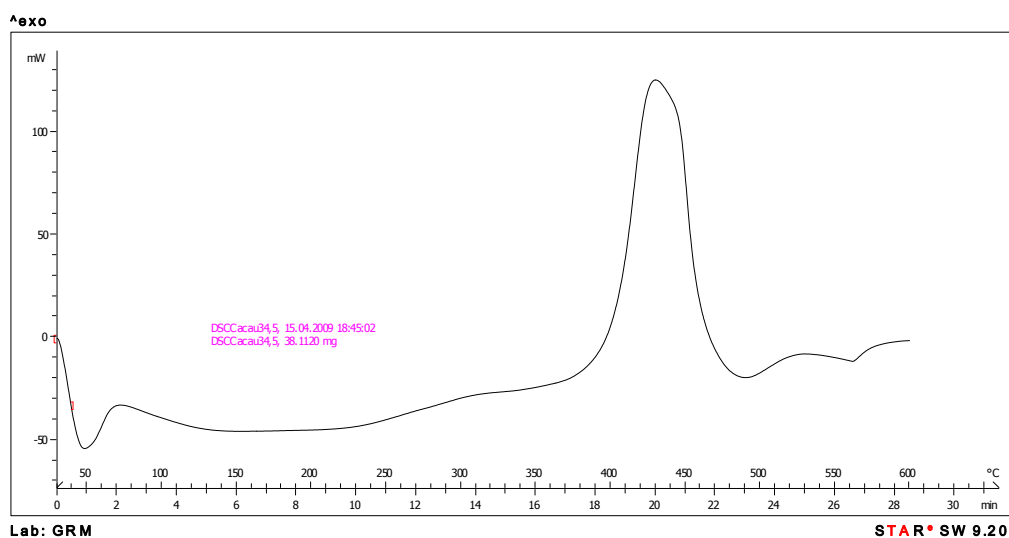


Fig. B12. DSC d'alta temperatura cacau 34,5

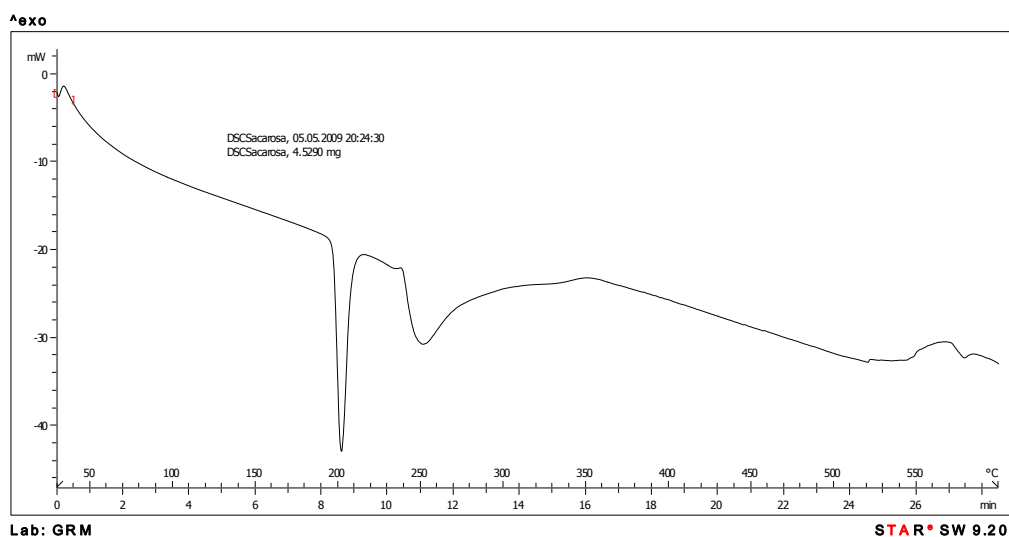


Fig. B13. DSC d'alta temperatura sacarosa

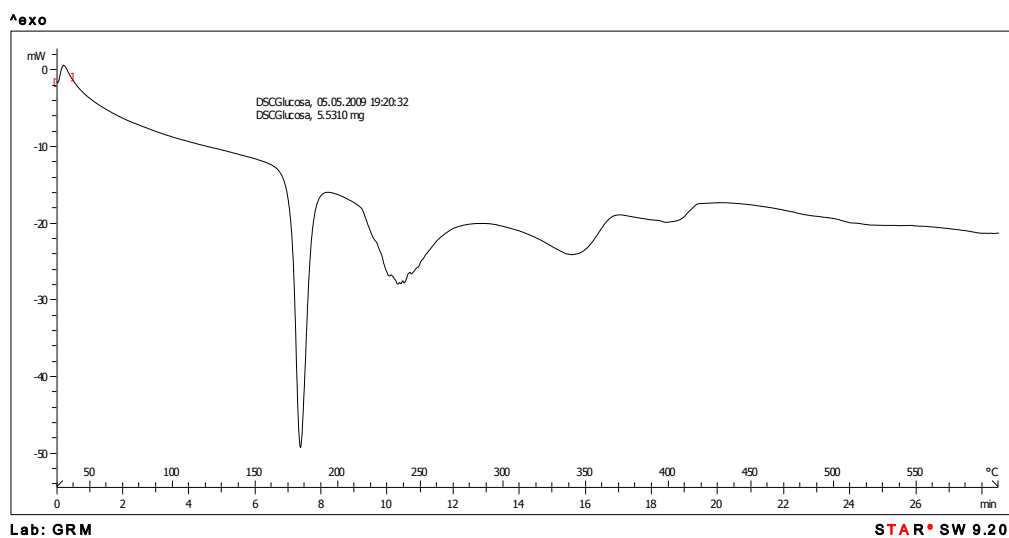


Fig. B14. DSC d'alta temperatura glucosa

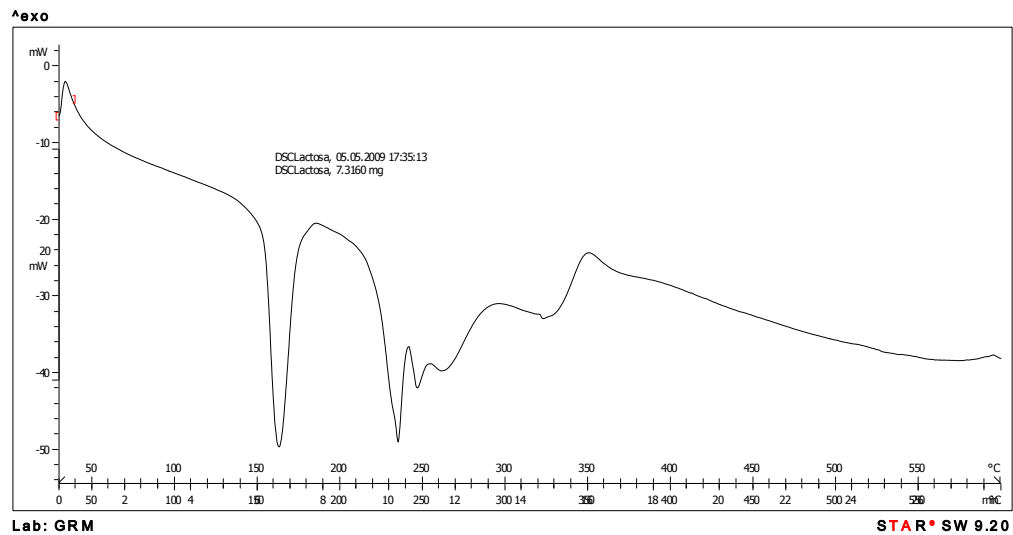


Fig. B15. DSC d'alta temperatura lactosa

Les següents imatges es corresponen als DSC obtinguts en un ambient de Nitrogen.

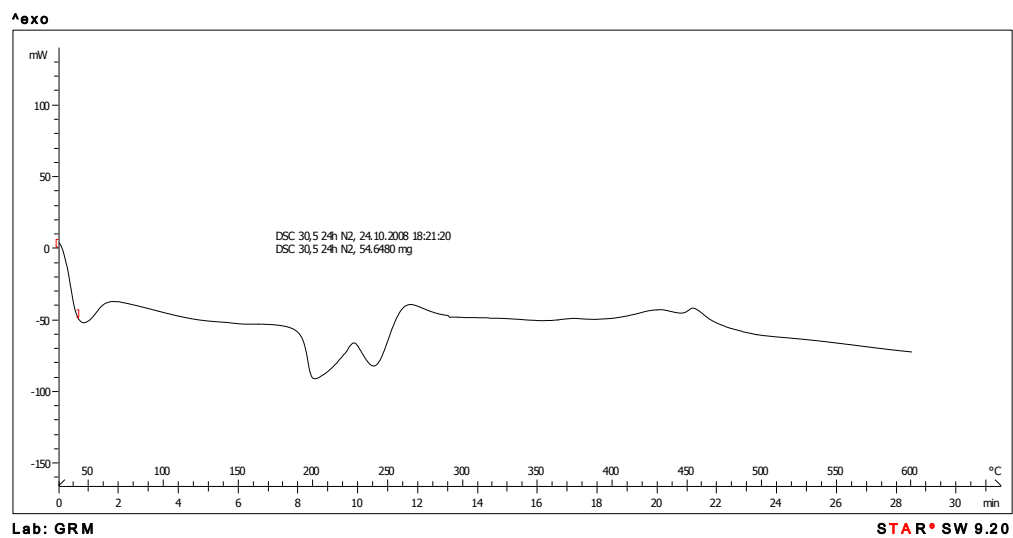


Fig. B16. DSC d'alta temperatura xocolata 30,5 24h en nitrogen

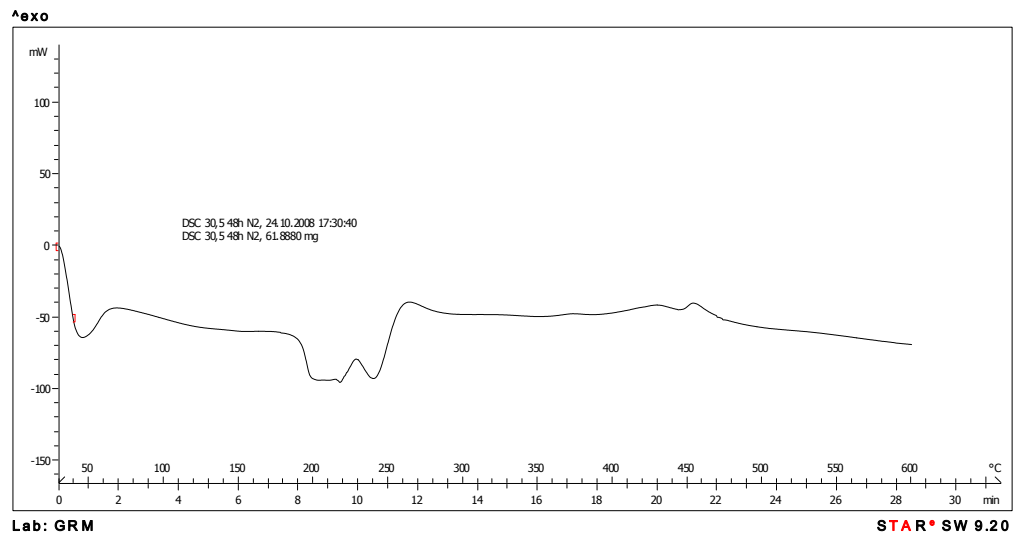


Fig. B17. DSC d'alta temperatura xocolata 30,5 42h en nitrogen

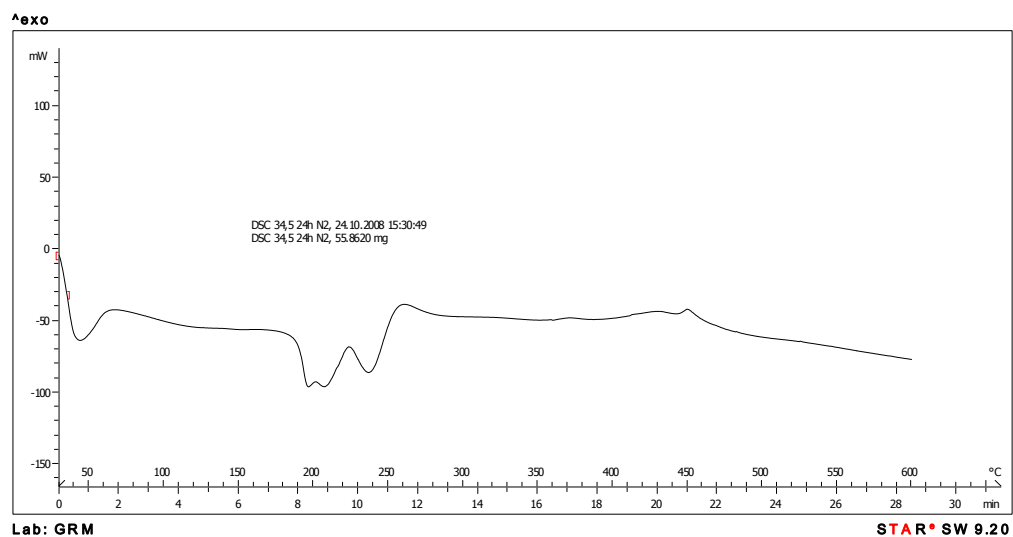


Fig. B18. DSC d'alta temperatura xocolata 34,5 24h en nitrogen

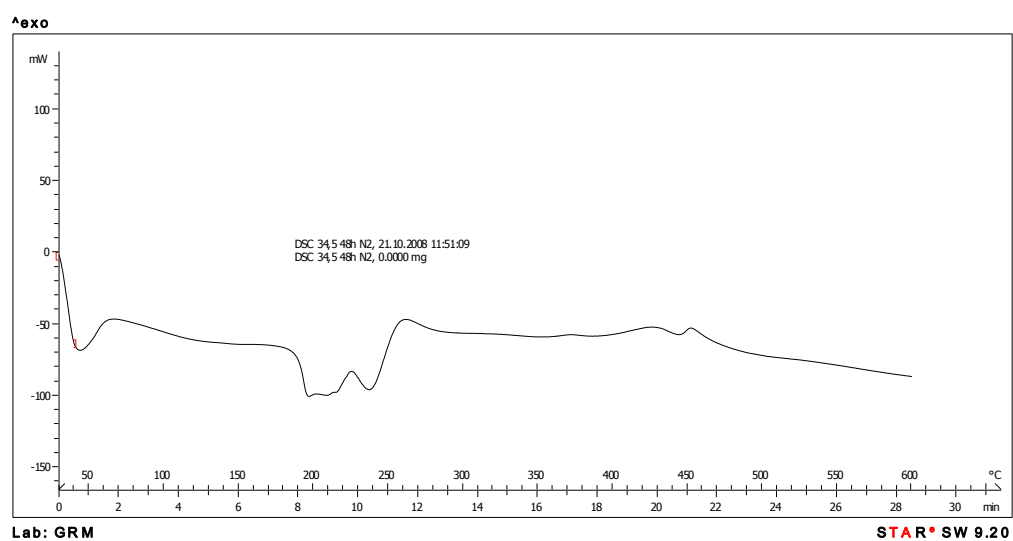


Fig. B19. DSC d'alta temperatura xocolata 34,5 42h en nitrogen

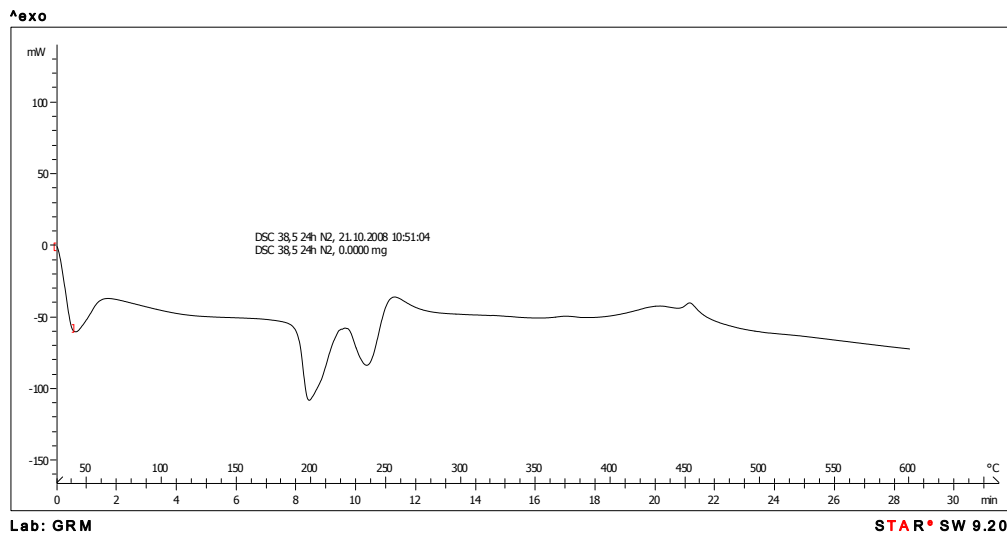


Fig. B20. DSC d'alta temperatura xocolata 38,5 24h en nitrogen

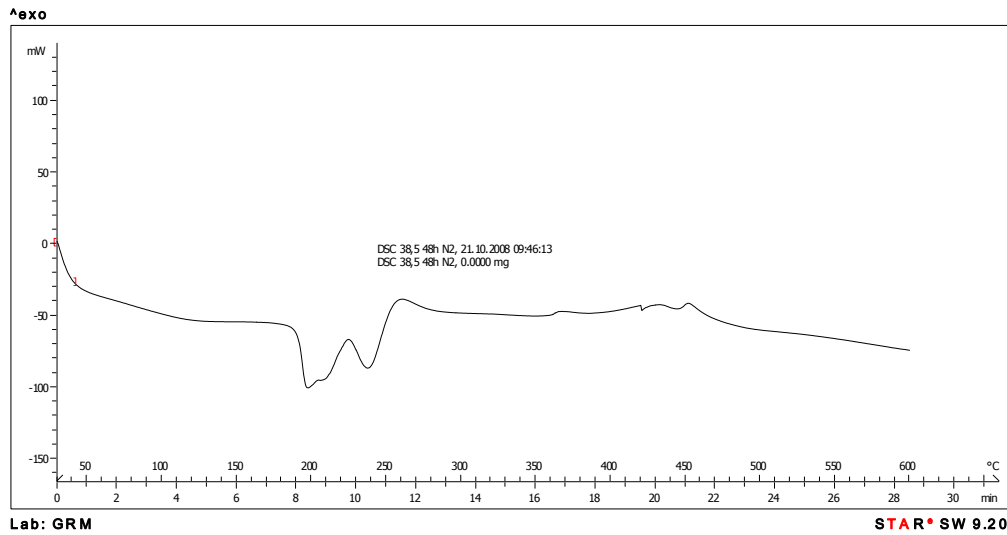


Fig. B21. DSC d'alta temperatura xocolata 38,5 42h en nitrogen

ANNEX C: IMATGES TG

Primerament es mostren les imatges dels TG obtinguts amb un ambient d'aire, tant de les xocolates, cacaos com sucres.

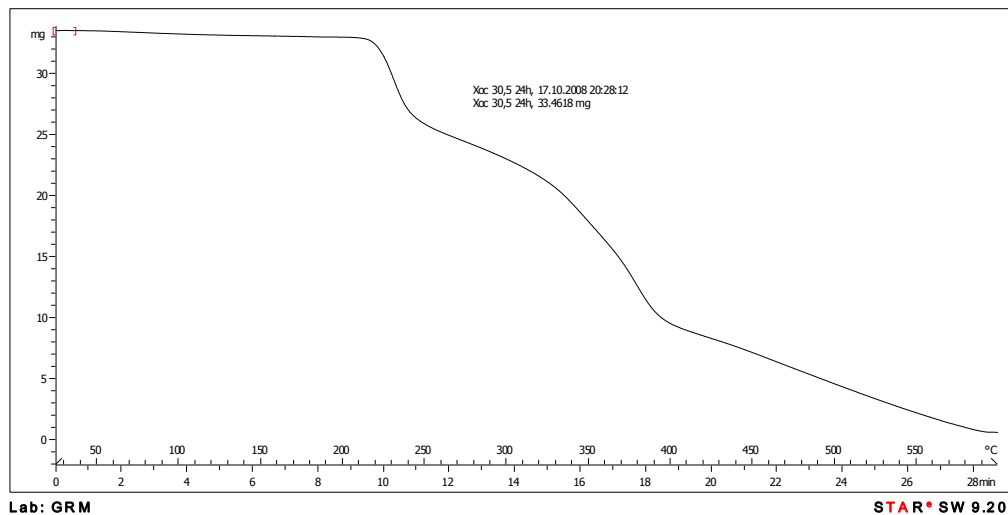


Fig. C1. TG xocolata 30,5 24h en aire

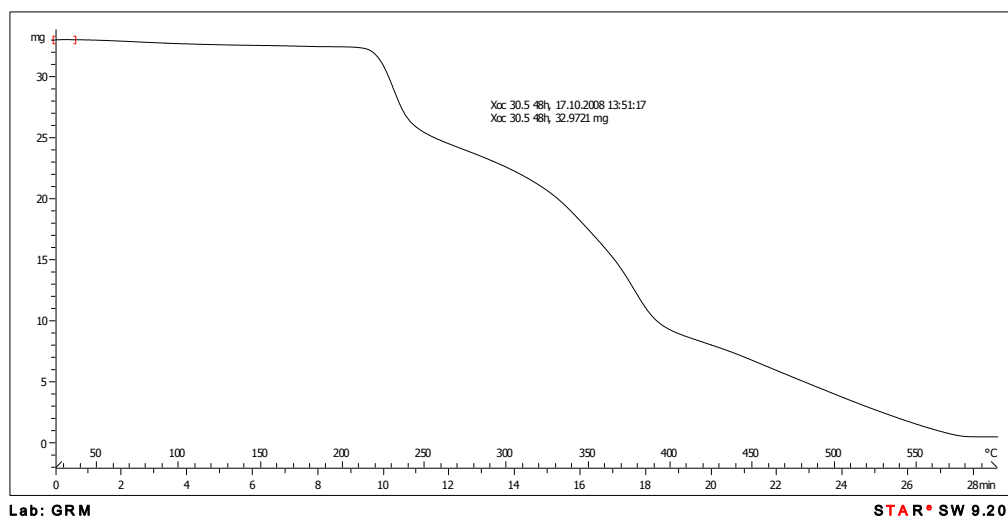


Fig. C2. TG xocolata 30,5 42h en aire

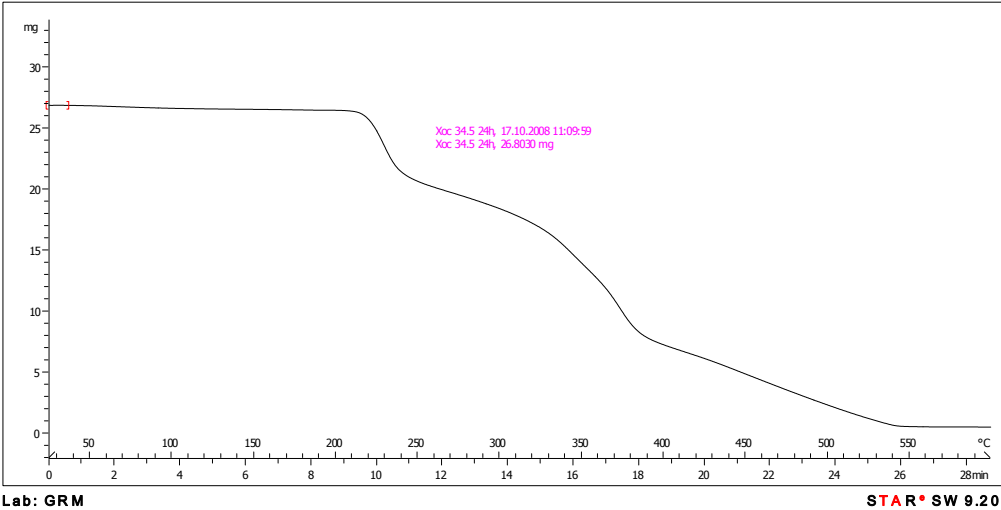


Fig. C3. TG xocolata 34,5 24h en aire

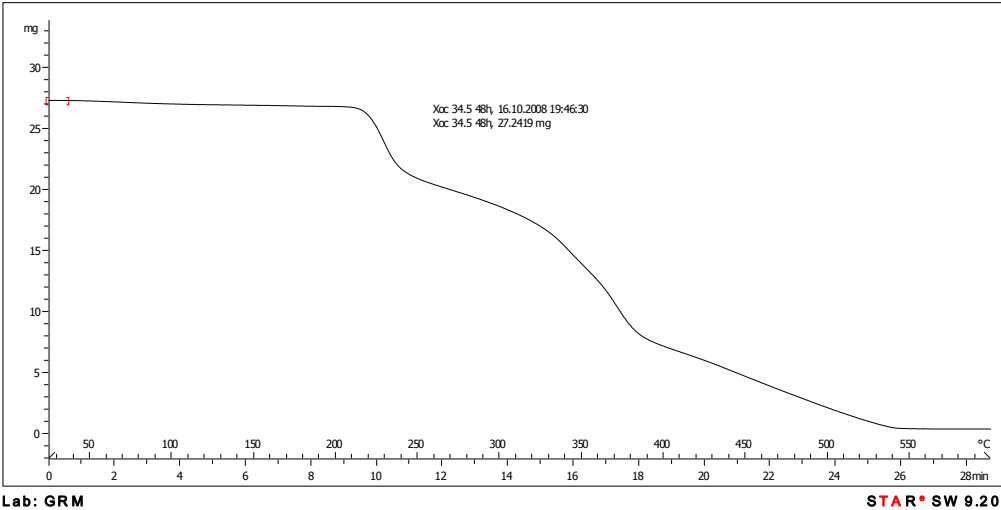


Fig. C4. TG xocolata 34,5 42h en aire

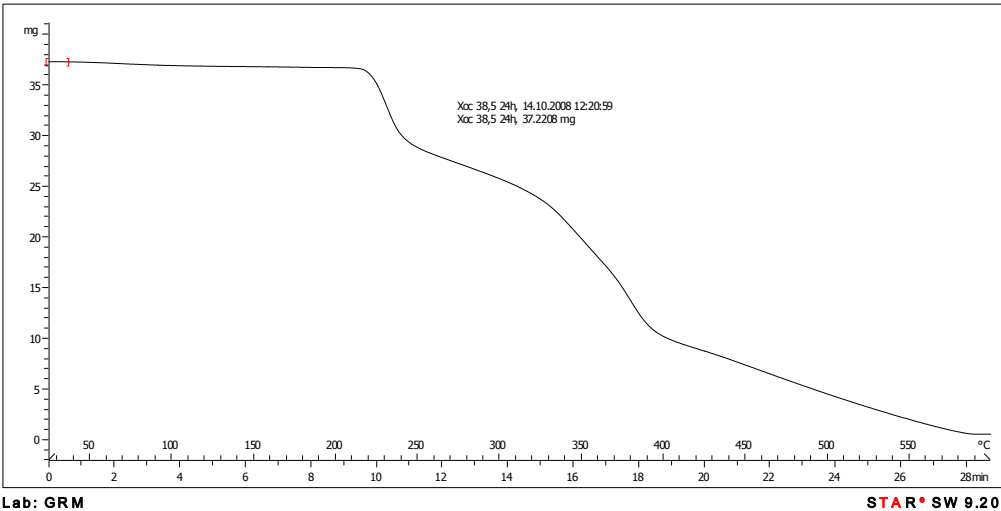


Fig. C5. TG xocolata 38,5 24h en aire

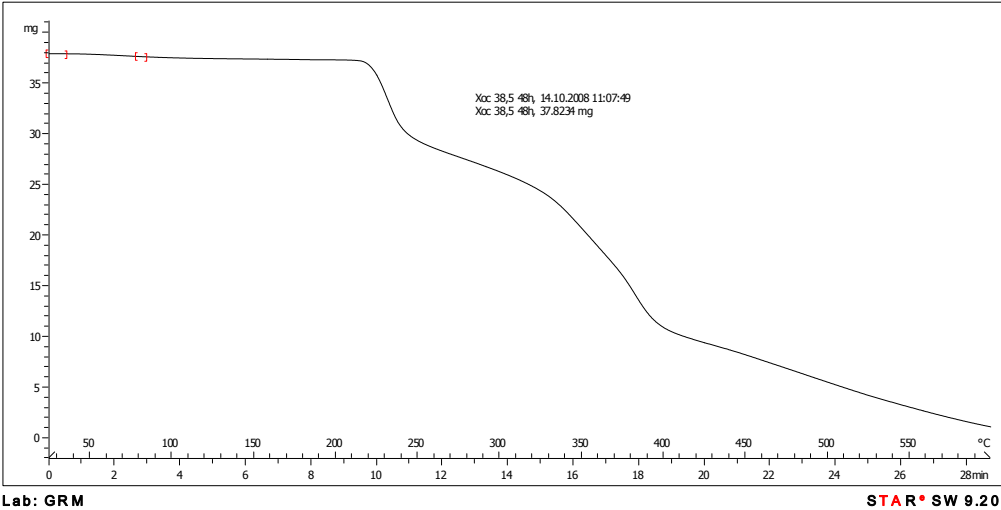


Fig. C6. TG xocolata 38,5 42h en aire

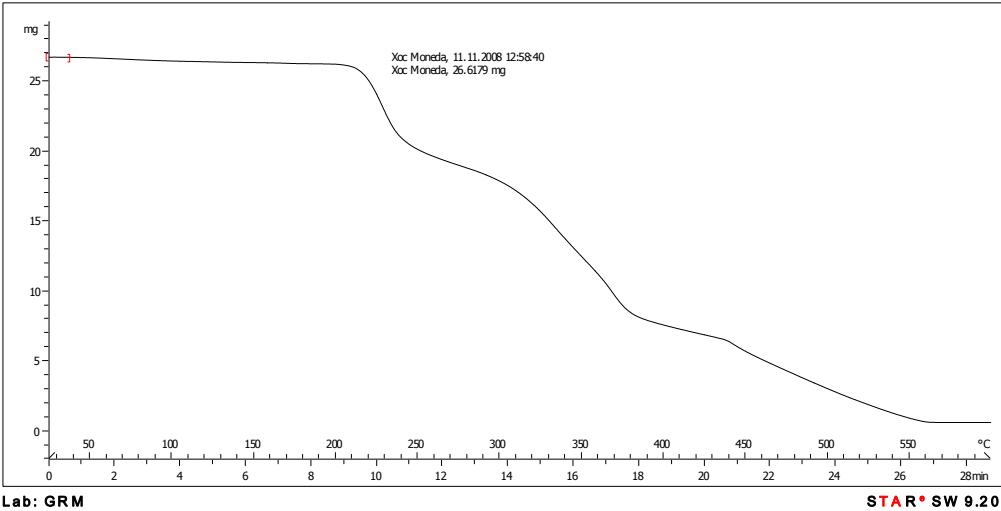


Fig. C7. TG xocolata moneda en aire

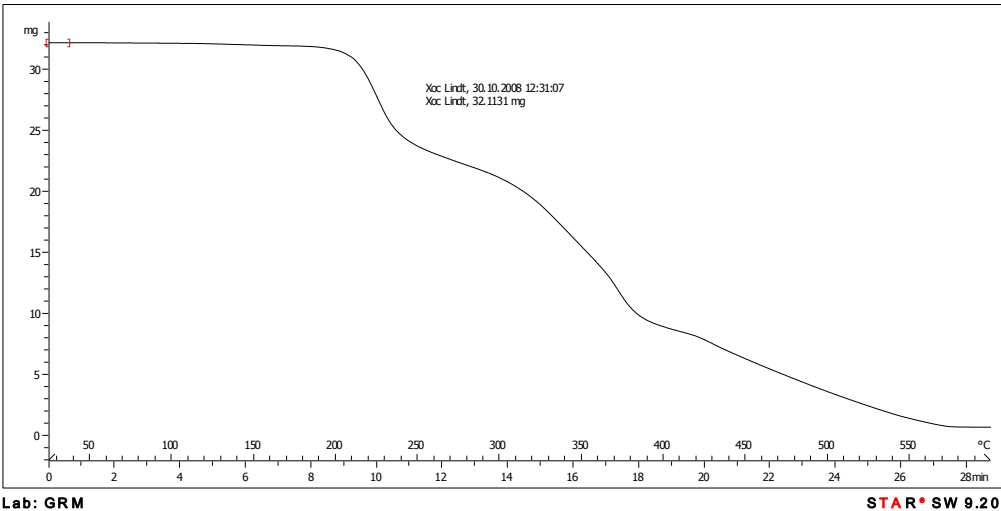


Fig. C8. TG xocolata Lindt en aire

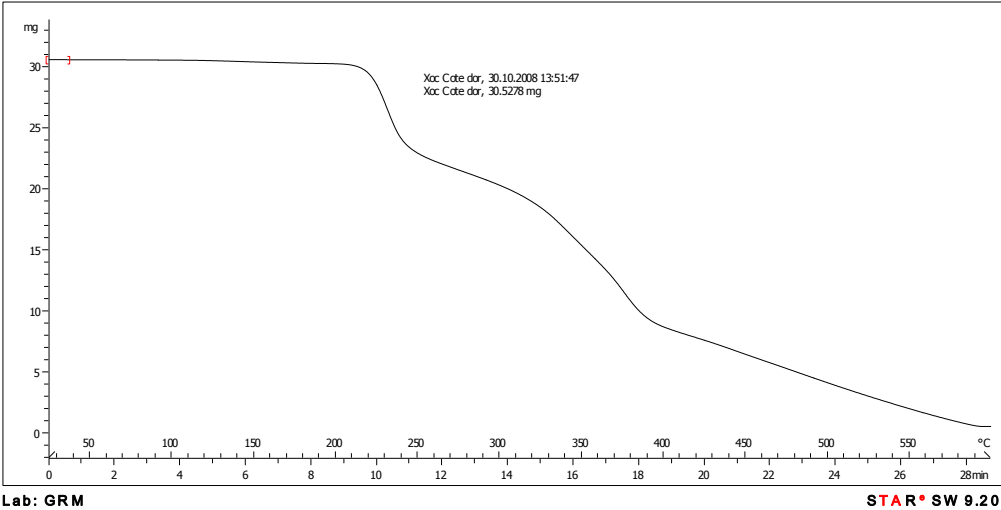


Fig. C9. TG xocolata Cote d'Or en aire

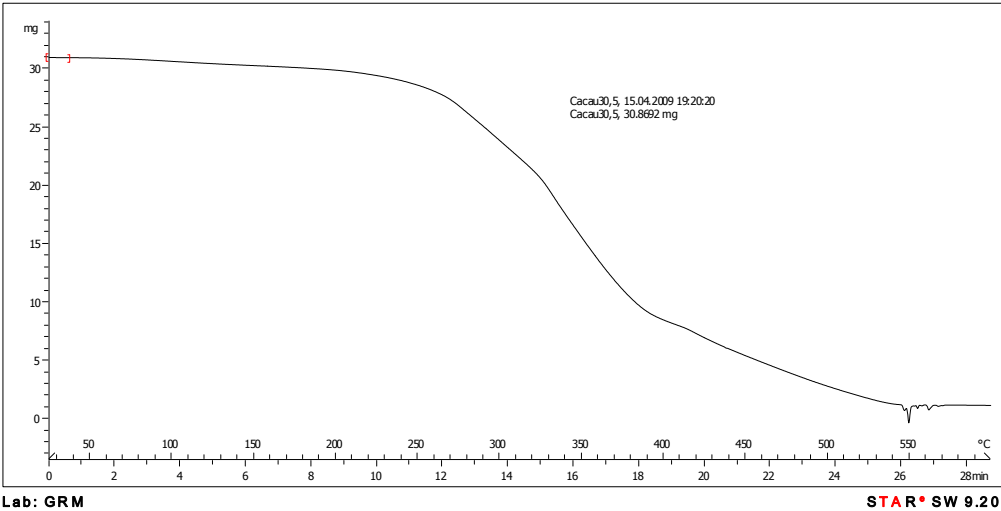


Fig. C10. TG cacau 30,5 en aire

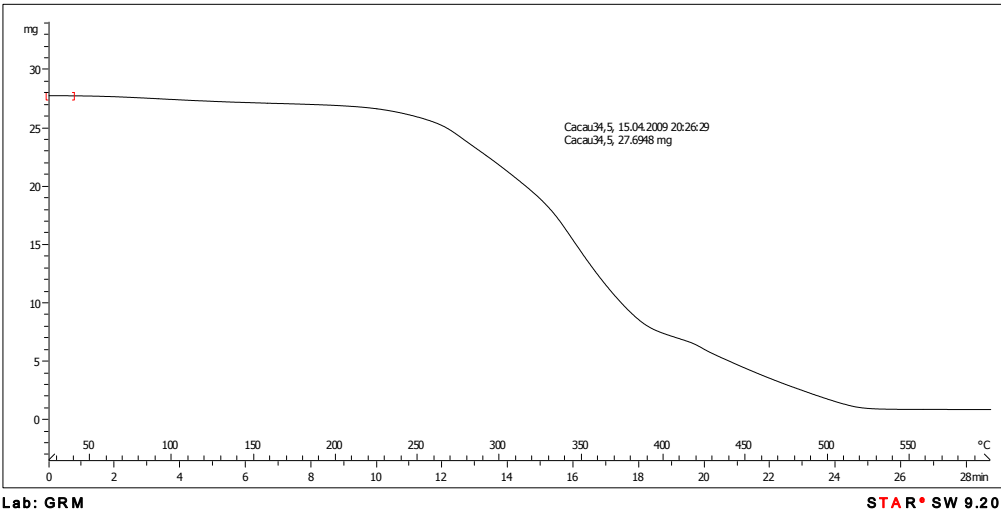


Fig. C11. TG cacau 34,5 en aire

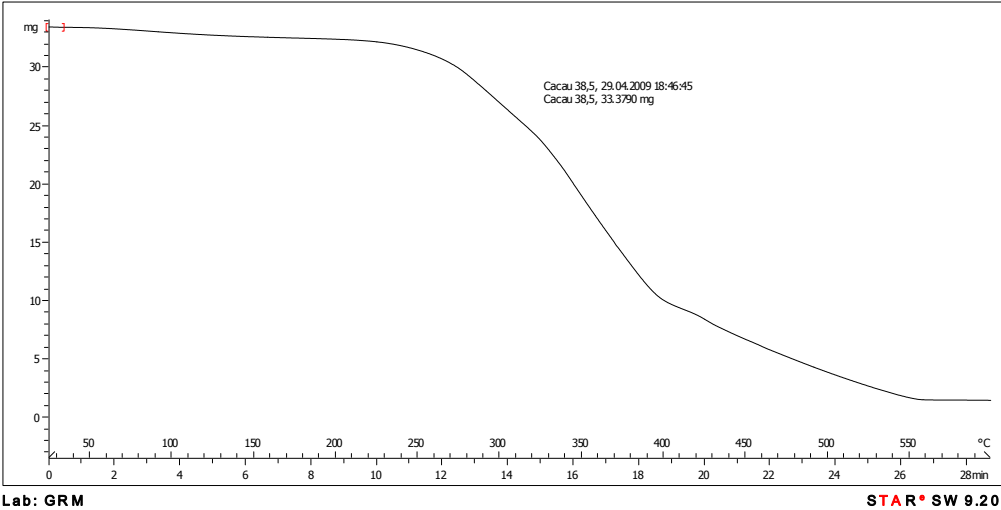


Fig. C12. TG cacau 38,5 en aire

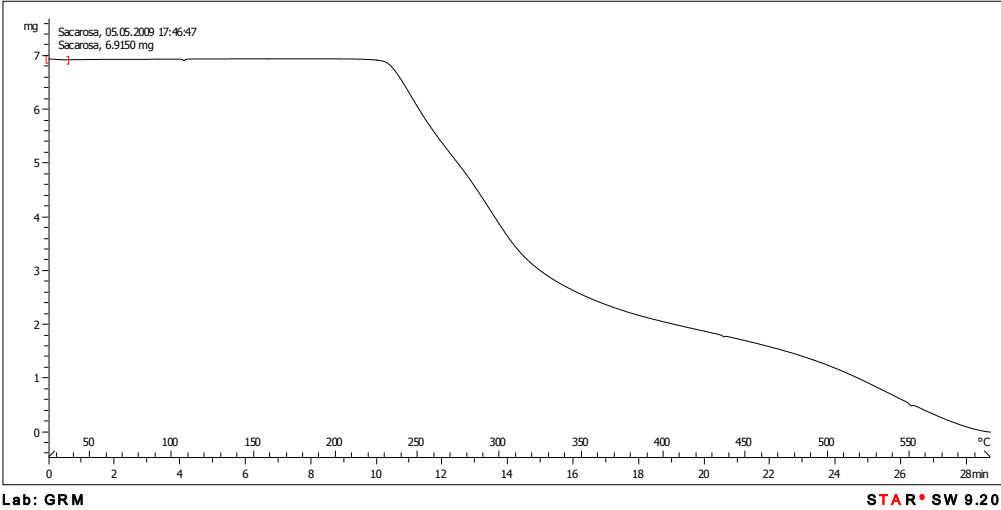


Fig. C13. TG sacarosa en aire

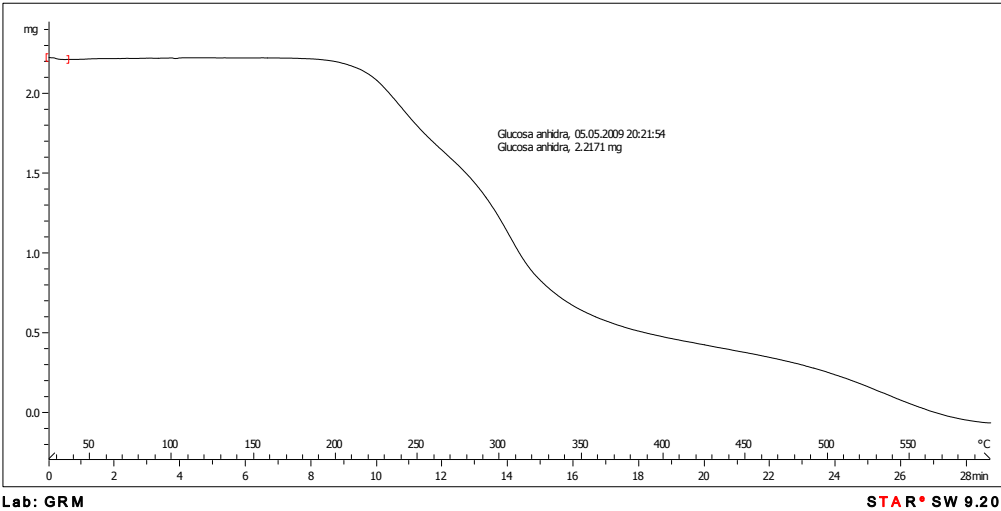


Fig. C14. TG glucosa en aire

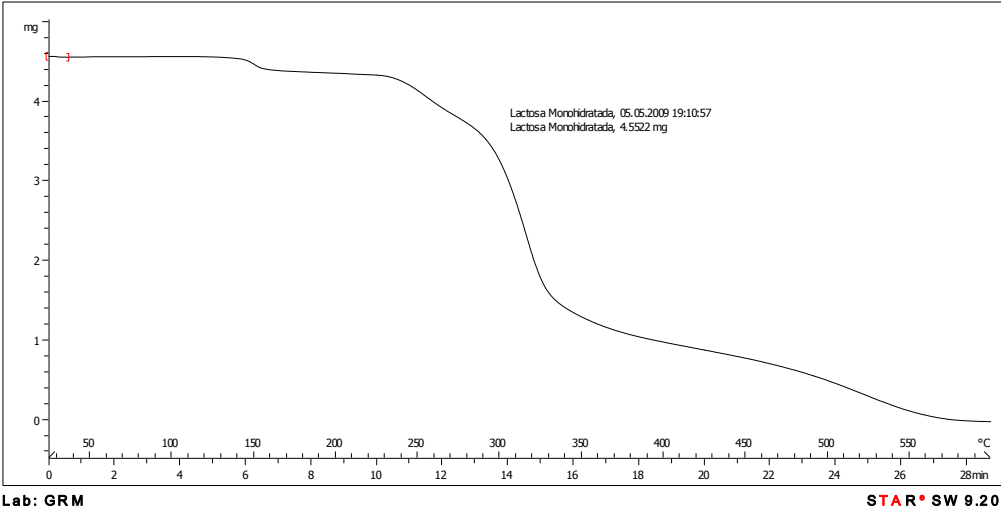


Fig. C15. TG lactosa en aire

Les següents imatges es corresponen als TG obtinguts en un ambient de Nitrogen.

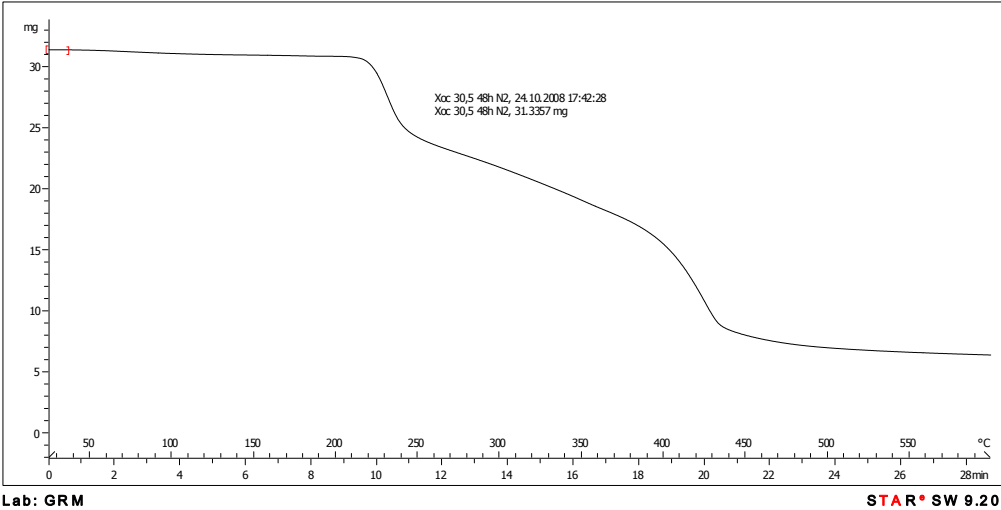


Fig. C16. TG xocolata 30,5 42h en nitrogen

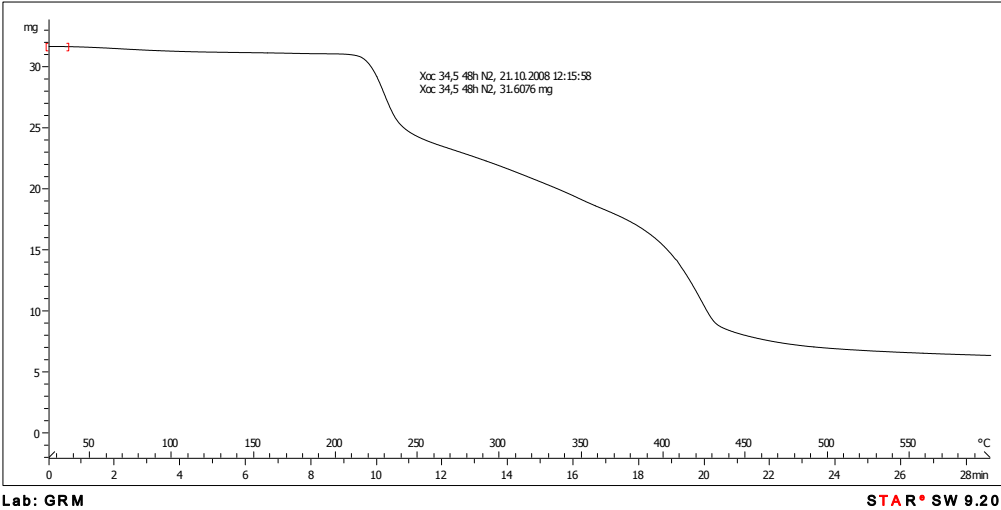


Fig. C17. TG xocolata 34,5 42h en nitrogen

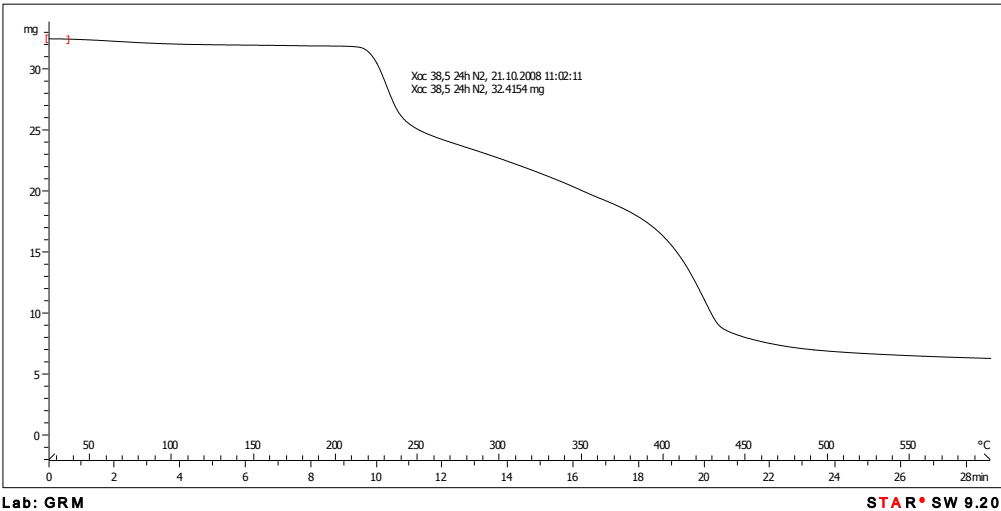


Fig. C18. TG xocolata 38,5 24h en nitrogen

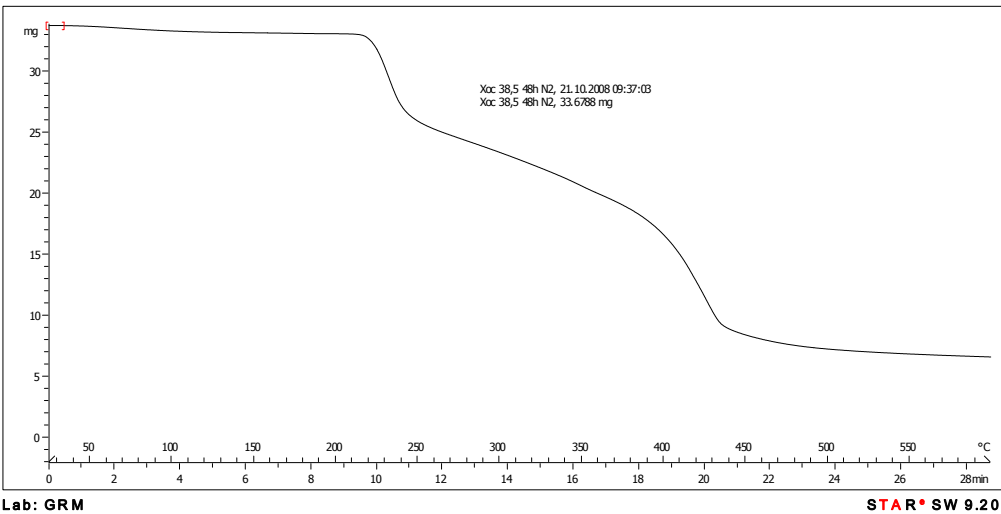


Fig. C19. TG xocolata 38,5 42h en nitrogen

ANNEX D: RESULTATS ICP MASSES

En aquest annex es presenten primerament els estàndards dels USA i tot seguit els resultats obtinguts de l'ICP-MS.

D.1. Cocoa mix, powder

http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-bin/list_nut_edit.pl

Common Name: *hot chocolate*

NDB No: 14192 (Nutrient values and weights are for edible portion)

Nutrient	Units	Value per 100 grams	Number of Data Points	Std. Error
Proximates				
Water	g	1.50	4	0.079
Energy	kcal	398	0	0
Energy	kJ	1664	0	0
Protein	g	6.67	3	0.877
Total lipid (fat)	g	4.00	8	0
Ash	g	4.10	4	0.05
Carbohydrate, by difference	g	83.73	0	0
Fiber, total dietary	g	3.7	3	0.679
Sugars, total	g	65.55	3	5.392
Minerals				
Calcium, Ca	mg	133	3	17.549
Iron, Fe	mg	1.19	8	0
Magnesium, Mg	mg	83	9	0
Phosphorus, P	mg	315	8	0
Potassium, K	mg	712	8	0
Sodium, Na	mg	504	8	0
Zinc, Zn	mg	1.46	9	0
Copper, Cu	mg	0.286	8	0

Manganese, Mn	mg	0.269	8	0
Selenium, Se	mcg	5.0	3	0
Vitamins				
Vitamin C, total ascorbic acid	mg	0.2	0	0
Thiamin	mg	0.096	8	0
Riboflavin	mg	0.565	8	0
Niacin	mg	0.586	8	0
Pantothenic acid	mg	0.893	3	0
Vitamin B-6	mg	0.114	3	0
Folate, total	mcg	6	0	0
Folic acid	mcg	0	0	0
Folate, food	mcg	6	0	0
Folate, DFE	mcg_DFE	6	0	0
Choline, total	mg	33.1	0	0
Vitamin B-12	mcg	0.35	0	0
Vitamin B-12, added	mcg	0.00	0	0
Vitamin A, RAE	mcg_RAE	1	0	0
Retinol	mcg	1	0	0
Carotene, beta	mcg	0	0	0
Carotene, alpha	mcg	0	0	0
Cryptoxanthin, beta	mcg	0	0	0
Vitamin A, IU	IU	4	0	0
Lycopene	mcg	0	0	0
Lutein + zeaxanthin	mcg	5	0	0
Vitamin E (alpha-tocopherol)	mg	0.19	0	0
Vitamin E, added	mg	0.00	0	0
Vitamin K (phylloquinone)	mcg	0.9	0	0
Lipids				
Fatty acids, total saturated	g	2.377	0	0

4:0	g	0.012	0	0
6:0	g	0.002	0	0
8:0	g	0.002	0	0
10:0	g	0.004	0	0
12:0	g	0.003	0	0
14:0	g	0.029	0	0
15:0	g	0.001	0	0
16:0	g	1.085	0	0
17:0	g	0.004	0	0
18:0	g	1.181	0	0
20:0	g	0.012	0	0
22:0	g	0.012	0	0
Fatty acids, total monounsaturated	g	1.325	0	0
16:1 undifferentiated	g	0.004	0	0
18:1 undifferentiated	g	1.318	0	0
20:1	g	0.001	0	0
22:1 undifferentiated	g	0.000	0	0
Fatty acids, total polyunsaturated	g	0.114	0	0
18:2 undifferentiated	g	0.107	0	0
18:3 undifferentiated	g	0.003	0	0
18:4	g	0.000	0	0
20:4 undifferentiated	g	0.000	0	0
20:5 n-3	g	0.000	0	0
22:5 n-3	g	0.000	0	0
22:6 n-3	g	0.000	0	0
Cholesterol	mg	0	3	0
Other				
Alcohol, ethyl	g	0.0	0	0
Caffeine	mg	18	10	0

Theobromine	mg	323	0	0
-------------	----	-----	---	---

USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 21 (2008)

D.2. Baking chocolate, unsweetened, squares

http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-bin/list_nut_edit.pl

Refuse: 0%

NDB No: 19078 (Nutrient values and weights are for edible portion)

Nutrient	Units	Value per 100 grams	Number of Data Points	Std. Error
Proximates				
Water	g	1.34	3	0.092
Energy	kcal	501	0	0
Energy	kJ	2097	0	0
Protein	g	12.90	0	0
Adjusted Protein	g	12.90	3	0.162
Total lipid (fat)	g	52.31	3	0.337
Ash	g	3.60	3	0.146
Carbohydrate, by difference	g	29.84	0	0
Fiber, total dietary	g	16.6	3	0.242
Sugars, total	g	0.91	3	0.177
Minerals				
Calcium, Ca	mg	101	3	7.206
Iron, Fe	mg	17.40	3	2.854
Magnesium, Mg	mg	327	3	7.767
Phosphorus, P	mg	400	3	25.115
Potassium, K	mg	830	3	41.914
Sodium, Na	mg	24	3	2.671

Zinc, Zn	mg	9.63	3	1.011
Copper, Cu	mg	3.233	3	0.088
Manganese, Mn	mg	4.167	3	0.186
Selenium, Se	mcg	8.1	2	0
Vitamins				
Vitamin C, total ascorbic acid	mg	0.0	1	0
Thiamin	mg	0.147	2	0
Riboflavin	mg	0.100	2	0
Niacin	mg	1.355	2	0
Pantothenic acid	mg	0.168	2	0
Vitamin B-6	mg	0.027	2	0
Folate, total	mcg	28	2	0
Folic acid	mcg	0	0	0
Folate, food	mcg	28	2	0
Folate, DFE	mcg_DFE	28	0	0
Choline, total	mg	45.7	1	0
Betaine	mg	2.6	1	0
Vitamin B-12	mcg	0.00	1	0
Vitamin B-12, added	mcg	0.00	0	0
Vitamin A, RAE	mcg_RAE	0	0	0
Retinol	mcg	0	0	0
Carotene, beta	mcg	0	2	0
Carotene, alpha	mcg	0	2	0
Cryptoxanthin, beta	mcg	0	2	0
Vitamin A, IU	IU	0	0	0
Lycopene	mcg	0	2	0
Lutein + zeaxanthin	mcg	38	0	0
Vitamin E (alpha-tocopherol)	mg	0.40	1	0
Vitamin E, added	mg	0.00	0	0

Tocopherol, beta	mg	0.00	1	0
Tocopherol, gamma	mg	5.83	1	0
Tocopherol, delta	mg	0.00	1	0
Vitamin K (phylloquinone)	mcg	9.7	2	0
Lipids				
Fatty acids, total saturated	g	32.351	0	0
4:0	g	0.000	3	0
6:0	g	0.000	3	0
8:0	g	0.000	3	0
10:0	g	0.000	3	0
12:0	g	0.000	3	0
13:0	g	0.000	3	0
14:0	g	0.033	3	0.033
15:0	g	0.000	3	0
16:0	g	13.330	3	0.01
17:0	g	0.100	3	0.001
18:0	g	18.260	3	0.348
20:0	g	0.554	3	0.026
22:0	g	0.050	3	0.029
24:0	g	0.000	3	0
Fatty acids, total monounsaturated	g	16.105	0	0
14:1	g	0.000	3	0
15:1	g	0.000	3	0
16:1 undifferentiated	g	0.100	3	0.001
17:1	g	0.000	3	0
18:1 undifferentiated	g	16.031	1	0
18:1 c	g	15.994	3	0.039
18:1 t	g	0.000	3	0
20:1	g	0.000	3	0

22:1 undifferentiated	g	0.000	3	0
24:1 c	g	0.000	3	0
Fatty acids, total polyunsaturated	g	1.555	0	0
18:2 undifferentiated	g	1.437	3	0.008
18:3 undifferentiated	g	0.117	1	0
18:3 n-3 c,c,c	g	0.117	3	0.016
18:3 n-6 c,c,c	g	0.000	3	0
18:4	g	0.000	0	0
20:2 n-6 c,c	g	0.000	3	0
20:3 undifferentiated	g	0.000	3	0
20:4 undifferentiated	g	0.000	3	0
20:5 n-3	g	0.000	3	0
22:5 n-3	g	0.000	0	0
22:6 n-3	g	0.000	3	0
Cholesterol	mg	0	1	0
Stigmasterol	mg	38	2	0
Campesterol	mg	13	2	0
Beta-sitosterol	mg	85	2	0
Amino acids				
Tryptophan	g	0.130	2	0
Threonine	g	0.370	2	0
Isoleucine	g	0.410	2	0
Leucine	g	0.695	2	0
Lysine	g	0.470	2	0
Methionine	g	0.140	2	0
Cystine	g	0.225	2	0
Phenylalanine	g	0.525	2	0
Tyrosine	g	0.425	2	0
Valine	g	0.655	2	0

Arginine	g	0.815	2	0
Histidine	g	0.215	2	0
Alanine	g	0.475	2	0
Aspartic acid	g	1.270	2	0
Glutamic acid	g	1.870	2	0
Glycine	g	0.505	2	0
Proline	g	0.880	2	0
Serine	g	0.530	2	0
Hydroxyproline	g	0.000	2	0
Other				
Alcohol, ethyl	g	0.0	0	0
Caffeine	mg	80	3	0
Theobromine	mg	1297	3	34.801

USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 21 (2008)

D.3. Resultats obtinguts ICP-MS

Concentracions en ppb	BLANC D'ÀCIDS		RESIDU 38,5/42h		RESIDU N2 38,5/42h	
	mostra03A	mostra03B	mostra00A	mostra00B	mostra02A	mostra02B
Mg	4,16E+00	5,69E+00	2,62E+04	2,62E+04	1,61E+04	1,62E+04
Al	1,07E+01	1,05E+01	2,90E+02	2,93E+02	2,08E+02	2,21E+02
Mn	4,45E-01	3,65E-01	2,20E+02	2,24E+02	1,41E+02	1,46E+02
Cu	1,56E+00	1,47E+00	2,25E+02	2,26E+02	1,73E+02	1,76E+02
Zn	4,48E+00	6,08E+00	2,77E+02	2,74E+02	1,71E+02	1,77E+02
B	4,59E+00	2,56E+00	1,02E+02	1,04E+02	6,56E+01	6,81E+01
Cr	4,82E-01	2,44E-01	5,01E+01	5,03E+01	5,60E+01	5,73E+01
Co	1,05E+00	6,95E-01	1,39E+01	1,39E+01	1,39E+01	1,42E+01
Ni	1,77E+00	1,46E+00	5,34E+01	5,32E+01	3,08E+01	3,13E+01
As	2,06E-01	5,72E-02	1,61E-01	1,71E-01	1,91E-01	1,57E-01
Se	3,98E-01	1,87E-01	4,22E-01	2,64E-01	2,76E-01	2,42E-01
Cd	1,68E-01	1,79E-02	3,40E-01	3,43E-01	1,28E-01	7,46E-02
Ba	5,44E-01	2,84E-01	4,88E+01	4,88E+01	3,45E+01	3,47E+01
Hg	4,75E+00	3,43E+00	1,76E+00	1,59E+00	2,69E+00	2,17E+00
Pb	4,84E-01	2,74E-01	6,33E+00	6,58E+00	1,35E+00	1,33E+00
U	2,33E-01	2,08E-02	4,67E-02	5,01E-02	3,67E-01	3,14E-01
Ca*	3,55E+02		4,78E+03		3,87E+03	
Fe*	2,06E+01		3,82E+02		2,49E+02	
Si*	1,33E+02		3,21E+02		1,31E+02	
K*	NO QUANTIFICABLE		3,30E+01		2,17E+01	
Na*	2,34E+01		3,02E+02		4,19E+02	
P*	4,85E+02		1,63E+04		1,07E+04	

Concentracions en ppm (Dilucions corregides)	BLANC D'ÀCIDS		RESIDU 38,5/48h		RESIDU N2 38,5/48h	
	mostra03A	mostra03B	mostra00A	mostra00B	mostra02A	mostra02B
Mg	7,93E-03	1,08E-02	1,05E+05	1,05E+05	1,09E+04	1,08E+04
Al	2,04E-02	2,01E-02	1,16E+03	1,18E+03	1,41E+02	1,48E+02
Mn	8,48E-04	6,96E-04	8,84E+02	9,01E+02	9,51E+01	9,74E+01
Cu	2,98E-03	2,79E-03	9,04E+02	9,11E+02	1,17E+02	1,18E+02
Zn	8,54E-03	1,16E-02	1,11E+03	1,10E+03	1,16E+02	1,18E+02
B	8,73E-03	4,87E-03	4,10E+02	4,17E+02	4,44E+01	4,56E+01
Cr	9,18E-04	4,64E-04	2,01E+02	2,03E+02	3,79E+01	3,84E+01
Co	1,99E-03	1,32E-03	5,56E+01	5,59E+01	9,40E+00	9,47E+00
Ni	3,36E-03	2,78E-03	2,14E+02	2,14E+02	2,08E+01	2,10E+01
As	3,92E-04	1,09E-04	6,45E-01	6,87E-01	1,29E-01	1,05E-01
Se	7,58E-04	3,56E-04	1,69E+00	1,06E+00	1,86E-01	1,62E-01
Cd	3,19E-04	3,41E-05	1,37E+00	1,38E+00	8,66E-02	4,99E-02
Ba	1,04E-03	5,41E-04	1,96E+02	1,96E+02	2,33E+01	2,32E+01
Hg	9,03E-03	6,54E-03	7,08E+00	6,42E+00	1,82E+00	1,45E+00
Pb	9,20E-04	5,22E-04	2,54E+01	2,65E+01	9,13E-01	8,88E-01
U	4,44E-04	3,96E-05	1,87E-01	2,02E-01	2,48E-01	2,10E-01
Ca*	1,02E-01		6,53E-04		3,25E-03	
Fe*	5,95E-03		5,22E-05		2,09E-04	
Si*	3,84E-02		4,38E-05		1,10E-04	
K*	NO QUANTIFICABLE		4,51E-06		1,83E-05	
Na*	6,74E-03		4,13E-05		3,52E-04	
P*	1,40E-01		2,23E-03		9,02E-03	

Mostra Xoco00a		
	Teòric	PES (mg)
Mostra	2500	2769,55
ISTD	250	247,5
HNO3	80	110,68
H2O	2250	2204,1

TOTAL	5080	5331,83
--------------	------	---------

Mostra Xoco00b		
	Teòric	PES (mg)
Mostra	2500	2760,1
ISTD	250	248,31
HNO3	80	110,5
H2O	2250	2213,94

TOTAL	5080	5332,85
--------------	------	---------

Mostra Xoco02a		
	Teòric	PES (mg)
Mostra	2500	2654,77
ISTD	250	246,72
HNO3	80	110,23
H2O	2250	2287,62

TOTAL	5080	5299,34
--------------	------	---------

Mostra Xoco02b		
	Teòric	PES (mg)
Mostra	2500	2669,59
ISTD	250	245,5
HNO3	80	110,48
H2O	2250	2245,4

TOTAL	5080	5270,97
--------------	------	---------

Mostra Xoco03a		
	Teòric	PES (mg)
Mostra	2500	2822,53
ISTD	250	245,57
HNO3	80	111,23
H2O	2250	2194,13

TOTAL	5080	5373,46
--------------	------	---------

Mostra Xoco03b		
	Teòric	PES (mg)
Mostra	2500	2692,4
ISTD	250	245,49
HNO3	80	111,11
H2O	2250	2125,21

TOTAL	5080	5174,21
--------------	------	---------

ANNEX E: PRESSUPOST

E.1 Quadre de preus unitaris

	Preu (€)
Hora d'ús del TG	70
Hora d'us del DSC882	70
Hora d'us del DSC30	89,70
Preu mostra DRX	23,23
Hora d'us microscòpia	59,93
Hora d'ús de ICP-MS	102,08
Preu bombona de Nitrogen (10m ³)	95,35
Preu bombona de l'aire (10m ³)	68,67
Tractament de dades i redacció	40
Preu del kilòmetre	0,30

E.2 Càlcul dels diferents costos

E.2.1 Cost d'ús del TG

Minuts d'ús del TG	Hores d'ús del TG	Preu hora del TG (€)	Cost total d'ús del TG (€)
1716	28,6	70	2002

E.2.2 Cost d'ús del DSC822

Minuts d'ús del DSC822	Hores d'ús del DSC822	Preu hora del DSC822 (€)	Cost total d'ús del DSC822 (€)
972	16,2	70	1134

E.2.3 Cost d'ús del DSC30

Minuts d'ús del DSC30	Hores d'ús del DSC30	Preu hora del DSC30 (€)	Cost total d'ús del DSC30 (€)
490	8,16	89,70	732,55

E.2.4 Cost d'ús de ICP-MS

Hores d'ús de ICP-MS	Preu hora de ICP-MS (€)	Cost total d'ús de ICP-MS (€)
11,5	102,08	1173,92

E.2.5 Cost d'ús de DRX

Mostres DRX	Cost mostra de DRX (€)	Cost total d'ús de DRX (€)
55	23,23	1277,65

E.2.6 Cost d'ús microscòpia òptica

Hores d'ús microscòpia òptica (h)	Preu hora de la microscòpia òptica (€/h)	Cost total d'ús de la microscòpia òptica (€)
1,5	59,93	89,895

E.2.7 Cost del tractament dades i redacció

Hores tractament de dades i redacció (h)	Preu hora del tractament de dades i redacció(€/h)	Cost total del tractament de dades i redacció (€)
70	40	2800

E.2.8 Cost de dietes i desplaçaments

Desplaçaments Vic (km)	Preu del km (€)	Dietes (€)	Cost total dietes i desplaçaments (€)
501	0,30	40	190,3

E.3 Consum de gasos**E.3.1 Cost dels gasos utilitzats**

Per realitzar aquest quadre, s'han tingut en compte els temps d'estabilització i de refredament dels experiments en el temps total de l'assaig.

	T°. treball	T. Total assaig min	N. de cops fet	Cabal de N2	Cabal d'Aire	Consum N2 ml	Consum d'Aire ml
TG	600	66	21	0 ml/min	40 ml/min	0	55440
	600	66	5	40 ml/min	0 ml/min	13200	0
DSC 822	600	54	12	0 ml/min	40 ml/min	0	25920
	600	54	6	40 ml/min	0 ml/min	12960	0
DSC 30	50	29	13	0 ml/min	40 ml/min	0	15080
	Total ml					26160	96440
	Total Litres					26,16	96,44
	Total m ³					0,02616	0,09644

E.3.2 Cost de la utilització de cada gas

	Nitrogen	Aire
Consum total de gasos en m ³	0.02616	0,09644
Cost per m ³ gas	9,535	6,867
Cost del gas utilitzat €	0,2494	0,6626

E.4 Cost Total

	Preu (€)
Cost total d'ús del TG	2002
Cost total d'ús del DSC822	1134
Cost total d'ús del DSC30	732,55
Cost total d'ús de ICP-MS	1173,92
Cost total d'ús de microscòpia	89,895
Cost total d'ús de DRX	1277,65
Cost total del Nitrogen	0,2494
Cost total de l'aire	0,6626
Dietes i desplaçaments	190,3
Tractament de dades i redacció	2800
COST TOTAL DEL TREBALL	9401,23